



TITLE:

Ba(Zn[1/3]Ta[2/3])O[3]-  
Ba(Zn[1/3]Nb[2/3])O[3]系, 及びBaO-  
Sm[2]O[3]TiO[2]系セラミックスの製造法と  
マイクロ波周波数帯における誘電特性に関  
する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

河島, 俊一郎

---

CITATION:

河島, 俊一郎. Ba(Zn[1/3]Ta[2/3])O[3]-Ba(Zn[1/3]Nb[2/3])O[3]系, 及びBaO-  
Sm[2]O[3]TiO[2]系セラミックスの製造法とマイクロ波周波数帯における誘電特性に関す  
る研究. 京都大学, 1990, 工学博士

ISSUE DATE:

1990-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r7159>

RIGHT:

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系、  
及び  $\text{BaO}$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  系セラミックスの製造法と  
マイクロ波周波数帯における誘電特性に関する研究

河 島 俊 一 郎

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系、  
及び  $\text{BaO}$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 系 セラミックスの 製造法 と  
マイクロ波 周波数帯 における 誘電特性 に関する 研究

河 島      俊 一 郎

DOC

1989

20

電気系

## 内 容 梗 概

本論文はマイクロ波用誘電体材料、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系セラミックス、及び $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系セラミックスの製造方法、誘電的性質、及び応用について述べたものである。第1章は序論でマイクロ波用誘電体材料が必要とされる背景とこれまでの研究の概要、および本研究の目的と意義について述べる。

第2章では誘電体共振器の原理とそれを用いた誘電特性の測定方法について述べる。マイクロ波周波数帯における誘電率、低誘電損失、温度係数を精密に測定するための測定方法について種々検討したものである。

第3章では種々の材料のマイクロ波での誘電特性と理論面からみたマイクロ波誘電特性について述べる。

第4章では $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系セラミックスの製造方法、誘電的性質、結晶構造、ならびに誘電損失に影響を及ぼす種々の要因、さらに焼結性について述べる。はじめホットプレス法によって緻密なセラミックスを作製しその基本的な誘電特性を測定した。その結果誘電損失が小さくかつ共振周波数の温度係数が小さい優れた特性を持つことがわかった。さらに普通焼成により長時間焼成することにより誘電損失が改善されることを見出し、その際結晶構造の変化と相関があることがわかった。また $\text{ZnO}$ の蒸発がセラミックスの焼結性と誘電損失に及ぼす影響について調べた。

第5章では $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系セラミックスの製造方法、誘電的性質、ならびに生成相に関する解析結果について述べる。特定の組成範囲において誘電率が大きく、共振周波数の温度係数が小さく、かつ誘電損失の小さい特性が得られることを見出だした。これらのセラミックスのX線回折による解析の結果 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ の存在が優れた特性を示す原因になっていることがわかった。

第6章では誘電体共振器を用いた応用について述べる。誘電体共振器は大別して同軸型、ストリップ線路型、及びTEモード誘電体共振器型に分類される。それぞれの特徴と応用例について述べる。

第7章は結論で、本論文で得られた成果をまとめた。

また参考文献は各章ごとに、章の末尾に示した。



## 本論文で使用する記号と特性の説明

$\tau_r$  ; 誘電体共振器にしたのとき共振周波数の温度係数

$\tau_k$  ; 誘電率の温度係数

$\alpha_l$  ; 線熱膨張係数

Q 値; 品質係数、 $\tan \delta$  の逆数で定義

### 注 1)

第 2 章で説明するように  $\tau_r$ ,  $\tau_k$ ,  $\alpha_l$  の間には

$$\tau_r = -(\tau_k/2) - \alpha_l$$

の関係がある。線熱膨張係数と誘電率の温度係数とが打ち消しあったとき  $\tau_r$  零が得られる。 $\alpha_l$  は第 3 章で述べるように通常の酸化物の場合 10ppm/°C 程度であり、 $\tau_k$  が -20ppm/°C のときこの要求が満たされる。この値は従来の温度補償用誘電体材料の温度係数の値から見ると NP 零と呼ばれる零温度係数の材料の範疇に入る。したがって材料探索という立場でみたとき  $\tau_r$  の小さい材料とはすなわち  $\tau_k$  の小さい材料の探索とほぼ同じである。物理定数として見たときは  $\tau_r$  より  $\tau_k$  のほうが意味を持つが直接測定で精密に得られるのは  $\tau_r$  であり、実用上重要になるのも  $\tau_r$  である。温度係数が大きい領域では近似的に

$$\tau_r = -\tau_k/2$$

が成り立つ。

### 注 2)

誘電損失は通常  $\tan \delta$  で表すが、マイクロ波用誘電体材料の場合、 $Q = 1/\tan \delta$  で定義される、Q 値で損失の大きさを示すことが慣用的に行われている。特に低損失の場合  $\tan \delta$  で表すより分かりやすい。また共振器として使う場合 Q 値を用いるほうが便利である。低損失であるということと、Q 値が大きいということは同義語である。

## 目 次

第 1 章 序論 .....	7
1.1 背景 .....	7
1.2 マイクロ波用誘電体材料の基本的特性 .....	8
1.3 本研究の目的と意義 .....	9
第 2 章 誘電体共振器 .....	13
2.1 誘電体共振器の原理 .....	13
2.2 誘電体共振器の共振周波数の計算 .....	13
2.2.1 磁気壁近似 .....	15
2.2.2 誘電体線路近似 .....	15
2.2.3 密着法 .....	16
2.3 密着法による測定方法 .....	17
2.3.1 誘電率の測定 .....	17
2.3.2 誘電損失の測定 .....	19
2.3.3 プローブの影響 .....	20
2.3.4 円筒容器を用いる方法 .....	23
2.3.5 共振周波数の温度係数 .....	23
2.3.6 測定回路 .....	23
2.4 まとめ .....	26
第 3 章 種々の材料のマイクロ波誘電特性 .....	32
3.1 誘電率とその温度特性 .....	32
3.2 混合系の誘電率と温度係数 .....	33
3.3 誘電損失 .....	34
3.4 抵抗率の誘電損失への影響 .....	35
3.5 種々の物質のマイクロ波誘電特性 .....	35
3.6 誘電率と誘電損失の関係 .....	39
3.7 まとめ .....	39

## 第4章 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系セラミックスの

マイクロ波における誘電特性 .....	47
4.1 ホットプレスで作製した $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ セラミックスの誘電特性 .....	47
4.1.1 試料の作製 .....	47
4.1.2 混合粉末のDTA, TGA分析 .....	48
4.1.3 粉末X線回折 .....	49
4.1.4 密度と熱膨張係数 .....	51
4.1.5 誘電特性 .....	52
4.2 普通焼成により作製したセラミックスの特性 .....	53
4.2.1 実験条件 .....	53
4.2.2 焼成温度と特性 .....	53
4.2.3 長時間焼成による低誘電損失化 .....	56
4.2.4 X線回折 .....	58
4.3 誘電損失に対する考察 .....	61
4.3.1 空孔の効果 .....	61
4.3.2 粒界の効果 .....	61
4.3.3 結晶構造の変化とQ .....	61
4.4 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の焼結過程 .....	63
4.4.1 試料の作製 .....	63
4.4.2 外観 .....	64
4.4.3 SEM観察 .....	64
4.4.4 EPMAによる表面相の組成分析 .....	74
4.4.5 X線回折 .....	79
4.4.6 $\text{BaO}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 系のX線回折 .....	80
4.5 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 近傍組成物のX線回折と焼結性 .....	83
4.5.1 試料の作製 .....	83
4.5.2 X線回折 .....	85
4.6 $\text{ZnO}$ マッフル焼成 .....	88
4.6.1 試料の作製 .....	88
4.6.2 微構造とQ値 .....	88

4.6.3	BaOの過不足とSiO <sub>2</sub> 添加の焼結性に及ぼす効果	90
4.6.4	ZnO蒸発による重量変化	97
4.6.5	ZnO蒸発による組成のずれ	99
4.7	まとめ	99
5章	BaO-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> 系セラミックス	104
5.1	まえがき	104
5.2	実験	105
5.3	実験結果	105
5.3.1	焼成温度、密度と微構造	105
5.3.2	誘電特性	105
5.3.3	熱膨張係数	117
5.3.4	X線回折	117
5.4	まとめ	123
第6章	誘電体共振器の応用	127
6.1	まえがき	127
6.2	誘電体共振器の種類	127
6.2.1	TE <sub>01δ</sub> モード誘電体共振器	127
6.2.2	同軸誘電体共振器	128
6.2.3	ストリップライン共振器	129
6.2.4	共振器の比較	130
6.3	誘電体フィルタ	131
6.3.1	原理	132
6.3.2	同軸型誘電体共振器フィルタの設計上の問題点	132
6.3.3	小型低損失バンドパスフィルタ	134
6.3.4	移動無線用共用フィルタ	134
6.3.5	TE <sub>01δ</sub> モード誘電体フィルタ設計上の問題点	137
6.3.6	TE <sub>01δ</sub> 誘電体フィルタ	139
6.3.7	ストリップ線路フィルタ	140
6.3.8	各種フィルタの比較	140

6.4	発振器	140
6.4.1	発振器の原理	141
6.4.2	Gunnダイオード	142
6.4.3	トランジスタ発振回路	142
6.5	まとめ	143
7章	結 論	145

## 第1章 序 論

### 1.1 背景

本研究はマイクロ波用の誘電体共振器に使用する誘電体セラミックスの開発及び製造を目的として行ったものである。

近年、衛星放送や衛星通信、自動車電話などのマイクロ波周波数帯での通信システムの利用が盛んに行われている。従来マイクロ波帯の利用は産業用通信回線や、軍事用通信などの特殊な用途に用いられていたが、次第に一般の家庭における通信メディアとして利用されるようになってきた。社会的背景としては、通信情報量の増加にともない低周波帯の利用域がほとんど使用され、新しく通信システムを作るために、より高周波帯の利用が必要となってきたことがあげられる。一方技術的には、GaAsFETなど半導体技術の進歩によってマイクロ波用の能動素子が小型で安価に入手できるようになってきたこと、マイクロ波集積回路（以後MICと呼ぶ）技術の発達により、回路構成が従来の立体回路から平面回路で構成できるようになり、先に述べた回路部品の小型化とあいまって、マイクロ波機器をより小型で安価に製造できるようになってきたことが挙げられる。マイクロ波回路で使用される部品の中で、小型化が要求されているものに、共振器がある。低損失のマイクロ波用共振器として空洞共振器が使用されているが、形状が大きくなる、立体回路であるため平面回路であるMICとの結合が複雑になる、共振周波数の温度安定性を良くするためには、スーパーインバーなど特殊な金属で作る必要があるので価格が高くなる、さらに共振の媒体が空気であるため、共振周波数が気圧によって変化するなどの欠点を有している。誘電体共振器は媒体に誘電セラミックスを使用することによって従来の空洞共振器の欠点を無くしたもので、衛星放送の受信機などに、現在広く使用され始めた。誘電体共振器の概念は1939年にRichtmyerによって提案され<sup>1)</sup>、その後Hakkiらは誘電特性の測定法として用いた<sup>2)</sup>。またOkaya<sup>3)</sup>やCohn<sup>4)</sup>らがSrTiO<sub>3</sub>やTiO<sub>2</sub>を使って小型で低損失の共振器が作成できることを実証したが、温度安定性が悪いため実用には適さなかった。

1974年O'Bryanらが、BaO-TiO<sub>2</sub>系のセラミックスを使って温度安定性に優れた誘電体共振器を作成し実用化されることになった<sup>5, 6)</sup>。それ以来、さらに優れた特性を持つ材料の開発が盛んに行われるようになった<sup>7-12)</sup>。

マイクロ波用誘電体共振器に使用される材料に要求される特性は、誘電損失が小さいこと、誘電率が大きく温度安定性が良いことである。一方温度補償用コンデンサ用材料としてできるだけ誘電率が大きく、温度係数の小さい誘電体の探索が続けられてきた。本質的には、両者で求められている材料の特性は同じであるが、使用する周波数帯が異なることと、要求される特性の精度の厳しさに相違点がある。

#### 1) 温度安定性について

第2章で述べるように誘電体共振器の共振周波数の温度係数 $\tau_r$ は誘電率の温度係数を $\tau_k$ 、線熱膨張係数を $\alpha_l$ として、

$$\tau_r = -(\tau_k/2) - \alpha_l \quad (1.1)$$

で表される。右辺第1項は誘電率が小さくなって共振の波長が短くなる効果であり、第2項は熱膨張で形状が大きくなり共振周波数が低くなる効果を示している。マイクロ波用誘電体材料の温度安定性を示す特性として $\tau_k$ よりも $\tau_r$ が用いられる。(1.1)式から基本的には誘電率の温度係数と線熱膨張係数が打ち消しあうとき、 $\tau_r = 0$ が実現される。一般的に酸化物の線熱膨張係数は10ppm/°C程度であるから、 $\tau_k$ が-20ppm/°Cのとき $\tau_r = 0$ となる。従来温度補償用誘電体材料として誘電率の温度係数の小さい材料が求められてきたが、実用的には20~30ppm/°C以下であればNP零、すなわち温度係数零とみなせる。測定法の精度の点からも、通常のコンデンサの容量から求める方法では1ppm/°Cの誤差の精度で測定するのは難しい。

#### 2) 誘電損失について

求められる特性として誘電損失が小さいことも、低周波数帯においてもマイクロ波周波数帯においても同じであるが、寄与する誘電機構が異なる。誘電体共振器用としては、 $Q = 1/\tan \delta = 10000$ 程度が求められる。マイクロ波帯では誘電的性質は主としてイオン分極によって支配されると考えてよく、誘電損失は周波数に比例する<sup>13)</sup>。いま10GHzで $Q = 10000$ とすると100MHzで $Q = 10^6$ 、1MHzで $Q = 10^8$ となり、通常のRF周波数以下の周波数帯の誘電損失の測定精度を越えている。



### 1.3 本研究の目的と意義

本研究の目的は誘電体共振器用の誘電体材料の合成と特性の測定およびマイクロ波帯における誘電損失に影響を及ぼす要因について調べることである。いまここで誘電体共振器として求められる特性をまとめておく。

- (1) 誘電率 ( $\epsilon_r$ ) が大きい。より大きくなる程誘電体共振器の形状を小型化できるが、現実問題として誘電率の大きい材料は誘電損失が大きくなる傾向があり、使用が限定される。
- (2) 共振周波数の温度係数 ( $\tau_r$ ) が小さい。回路の温度係数を補償する必要があるので、 $\pm 20\text{ppm}/^\circ\text{C}$  の範囲で種々の値のものが作成できることが望ましい。
- (3) 誘電損失が小さい。品質係数  $Q$  値は  $Q = 1/\tan\delta$  で定義される。以後、誘電損失の評価として  $Q$  値を用いる。  $Q$  値が大きいことは、すなわち誘電損失が小さいことを意味する。

著者らは複合ペロブスカイト形化合物  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系セラミックスが共振周波数の温度安定性が良く、かつ誘電損失が小さい (10GHzで  $Q$  値が10000以上) ことを発見し、さらに長時間焼成によって損失が大幅に軽減されることを発見したものである。前述したようにO'Bryanらによって初めて実用化されたが、彼らによって開発された  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  で表される組成物は4GHzでは  $Q = 10000$  程度を有するが10GHzでは  $Q$  値は4000以下になり実用上問題があった<sup>5,6)</sup>。また  $\tau_r$  が  $5\text{ppm}/^\circ\text{C}$  以下にならないという欠点を有していた。筆者らが見出した  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系セラミックスは10GHzで  $Q = 10000$  以上を有し、 $\tau_r$  も  $0\text{ppm}/^\circ\text{C}$  のものが作製できるため<sup>8,9)</sup>、4GHz以上の周波数帯での誘電体共振器の実用化の道を開くことになった。筆者らの発表の後、多くの複合ペロブスカイト形化合物が研究され、10GHzで  $Q = 20000$  以上を有するものが作られるようになった。しかし、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  -  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系セラミックスは誘電率が30と比較的大きく、 $Q$  値も大きいので現在行われている衛星放送の受信機に広く使用されている。またRupprechtらによる  $\text{SrTiO}_3$  セラミックスのマイクロ波帯における誘電損失の研究において、粒界の損失への寄与が大きいことが報告されている<sup>10)</sup>。しかし本研究において、誘電損失に及ぼす影響として粒界の効果を調べた結果、粒界の効果は比較的小さいことが分かった。筆者らは本研究でセラミックスでも  $Q$  値の大きい材料が作製できることが示した。また  $\text{BaO-Sm}_2\text{O}_3$  -

TiO<sub>2</sub>系セラミックスは誘電率が78と大きいにもかかわらず、その温度係数がほぼ零もしくは正になり、かつ誘電損失も比較的小さいことを見出だした<sup>11)</sup>。従来の温度補償用誘電体材料の研究から、誘電率の大きい物質は、誘電率の温度係数が負になりやすいことが経験則的に知られており、現在までに知られているNP零（コンデンサ用誘電体で温度係数が零を意味する）の材料では誘電率が90程度のものが最高値である。この値はBaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-PbO系<sup>12)</sup>で得られているが、この材料は単組成ではなく、PbTiO<sub>3</sub>が副成分として生成し、これがNP零に寄与しているとされている。筆者らが見出だしたBaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系セラミックスは3元系の酸化物組成物としてはNP零で最高の誘電率を持っている。PbTiO<sub>3</sub>のような強誘電体相を有していないので誘電率の温度変化率の直線性が良く、かつ誘電率が大きい割には、Q値が大きいという特徴がある。この特性はBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>やBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の寄与によるものと思われる。これらの化合物は本研究によって初めて発見されたものである。

本研究は、これらBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>系セラミックスとBaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系セラミックスのマイクロ波における誘電特性と誘電体共振器としての応用に関するものである。

また、誘電体共振器は応用に関して有用であると同時に誘電特性の測定法としても優れている。マイクロ波周波数帯における低誘電損失の測定及び誘電率の精密測定という点に関しては最も優れた方法である。しかし、従来マイクロ波周波数帯は、RF周波数帯以下の周波数に比べ特殊性が強く、誘電特性の測定においてもあまり一般的とはいえない。そのため、測定法として定式化されていない。これまでの誘電体共振器による誘電測定の測定方法と測定治具は研究者によってまちまちである。本研究ではそれら測定方法における問題点についても検討を行った。

## 参考文献 ( 1 章 )

- 1) R.D.Richtmyer: "Dielectric resonator", J.Appl.Phys., 10, pp.391-398 (1939).
- 2) B.W.Hakki and P.D.Coleman: "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory and Tech., MTT-8, pp.402-408(1960).
- 3) A.Okaya and L.F.Barash: "The Dielectric Microwave Resonator", Proc. IRE, 50[10]pp.2081-2092(1962).
- 4) S.B.Cohn, "Microwave Bandpass Filters Containing High-Q Dielectric Resonators", IEEE Trans. Microwave Theory and Tech., MTT-16[4]pp.218-227(1968).
- 5) H.M.O'Bryan, Jr., J.Thomson, Jr. and J.K.Plourde: "A New BaO- TiO<sub>2</sub> Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., 57[10]pp.450-453(1974).
- 6) J.K.Plourde, D.F.Linn, H.M.O'Bryan, Jr., and J.Thomson, Jr.: "Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>20</sub> as a Microwave Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 58[9-10]pp.418-420(1975).
- 7) S.Kawashima, M.Nishida, I.Ueda, H.Ouchi and S.Hayakawa: "Dielectric Properties of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>- Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics at Microwave Frequency", Proc. The 1st Meeting of Ferroelectric Materials and Their Applications, pp.293-296(1977).
- 8) S.Kawashima, M.Nishida, I.Ueda, and H.Ouchi: "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J. Am. Ceram. Soc., 66[6]pp.421-423(1983).
- 9) 日向健裕、松本平順、市村博司: "BMT系材料のマイクロ波誘電特性"、電気部品、材料部会資料CPM86-31, pp.41-46(1986).
- 10) G.Rupprecht and R.O.Bell, "Microwave Losses in Strontium Titanate above the Phase Transition", Phys. Rev., 125[6]pp.1915-1920(1962).
- 11) 大内宏、河島俊一郎、西田正光、上田一朗、"BaO-TiO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系磁器の誘電的性質"、昭和55年電気関係学会関西支部連合大会、G5-10(1980)。

- 12) K.Wakino, K.Minai, and H.Tamura: "Microwave Characteristics of (Zr,Sn)  $\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., 67 [4] pp.278-281(1986).
- 13) B.D.Silverman, "Microwave Absorption in Cubic Strontium Titanate"

## 第2章 誘電体共振器

### 2. 1 誘電体共振器の原理

マイクロ波用の誘電体セラミックスは誘電体共振器と密接な関係がある。誘電率の大きい物質を空気中に置いたとき誘電率の違いにより電磁波が誘電体の中に閉じ込められる。電磁波の波長が誘電体の寸法にほぼ等しいとき共振がおきる。誘電体中の電磁波の波長 $\lambda$ は比透磁率を1として

$$\lambda = c / (\epsilon_r^{1/2} f) \quad (2.1)$$

で表されるから、誘電体の誘電率 $\epsilon_r$ が大きいほど、共振器の寸法は小さく出来る。ここで $c$ は真空中の光速、 $f$ は周波数である。図2.1にTE<sub>010</sub>モードと呼ばれるもっともよく使用されるモードの誘電体共振器の形状と電磁界の概略図を示す。誘電体が無限大空間中に置かれたとき、もしくは周囲の金属シールドとの距離が波長に比べ十分に大きいとき、完全には電磁界を誘電体の中に閉じ込めることはできない。また周囲の金属シールドが特別の位置にある場合を除いては、電磁界のマクスウェルの方程式を解析的に解く事は出来ない。簡単な近似計算によって10%程度の誤差で共振周波数を見積もることができる<sup>1,2)</sup>。

### 2. 2 誘電体共振器の共振周波数の計算

図2.2に平行無限大金属板の間に誘電体共振器を置いたときの寸法と座標を示した。 $a$ と $h$ は誘電体の半径と高さである。今簡単化するために、 $L_1 = L_2$ とする。マクスウェルの電磁方程式を図2.2の場合について解けばよい。領域を図に示したように

$$\text{I) } r < a, \quad h/2 < z < (h/2) + L_1$$

$$\text{II) } r < a, \quad 0 < z < h/2$$

$$\text{III) } r > a, \quad 0 < z < (h/2) + L_1$$

の3つにわけてそれぞれの領域で一般解を求め、その後境界条件を満足するように解を決定する。 $L=0$ の場合を除いて、境界条件を満たす解を簡単な形で表すことは出来ない。一般的には変分法や固有関数展開法を用いてコンピュータにより計算される<sup>4,5)</sup>。この他に誘電体を中空円筒状の金属の中に円柱状の誘電体を金属の内壁に密着して置いた構成のとき簡単な形の解が得られる<sup>6)</sup>。しかし、金属の内壁に誘電体の側壁を密着させるのが難しいため、平行金属板で誘電体を

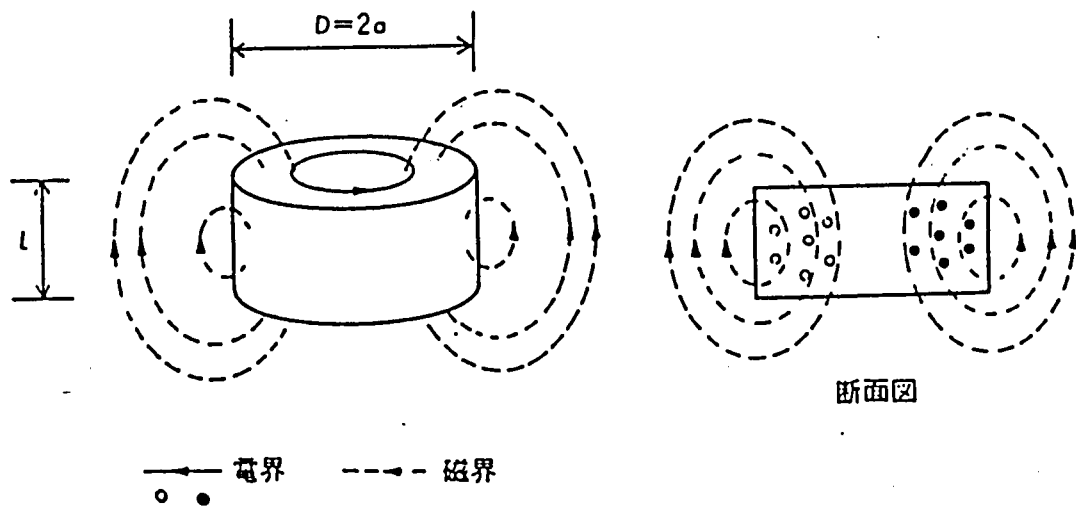


図2.1 TE<sub>011</sub>モード誘電体共振器の電磁界

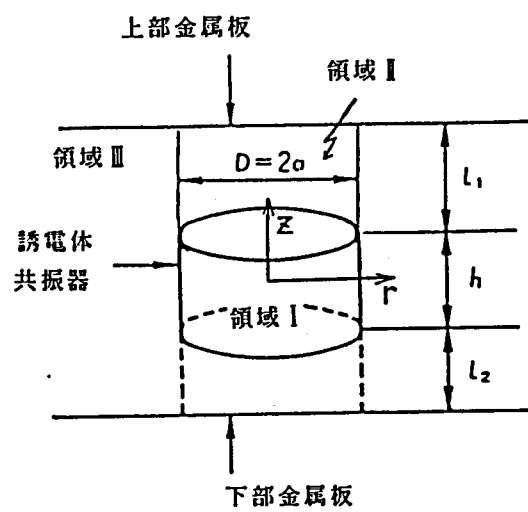


図2.2 金属板にはさまれた誘電体共振器

はさむ方法が多く使用されている。TE<sub>01</sub>モードについて磁気壁近似、及び誘電体線路近似と呼ばれる2つの近似計算法について述べる。 $\lambda_0$ を真空中の波長、 $\rho_{01}$ を0次ベッセル関数の初めの根とすると変数やパラメータは次のように規格化できる。

$$x_0 = 2\pi / (\lambda_0 / a) \quad (2.2)$$

$$p = h / D \quad (2.3)$$

$$q = L_1 / a \quad (2.4)$$

$$\rho_{01} = 2.4048 \quad (2.5)$$

また、 $k_0$ を自由空間中の電磁波の波数、 $k_r$ 、 $k_z$ をそれぞれこの共振系における電磁界の波数ベクトルの $r$ 方向成分、 $z$ 方向成分とし、各領域における電磁波の波数を次のように定義する。

$$k_0 = 2\pi / \lambda_0 = x_0 / a$$

$$s = a k_r^I$$

$$u = a k_r^I$$

$$v = a k_z^I$$

$$t = a k_r^{II}$$

$$w = a k_z^{II}$$

## 2. 2. 1 磁気壁近似

磁気壁近似では、 $r = a$ 、すなわち、誘電体共振器の側壁およびその延長面上で磁気ベクトルが面に直交していると仮定する。境界条件と波数関係より

$$s^2 = \epsilon_r x_0^2 - \rho_{01}^2 \quad (2.6)$$

$$t^2 = \rho_{01}^2 - x_0^2 \quad (2.7)$$

$$s \cdot \tan(p s) = t \cdot \coth(q t) \quad (2.8)$$

となる<sup>1,2)</sup>。この関係を使えば、 $q$ をパラメータとして $x_0$ と $p$ との関係を求めることができる。すなわち、 $x_0$ を与えると(2.6)式と(2.7)式より $s$ と $t$ が計算出来るので、(2.8)式より $p$ を求めることができる。

## 2. 2. 2 誘電体線路近似

誘電体線路近似では、誘電体の側壁上だけで内部と外部の磁界成分が連続で、その延長線上( $z > h/2$ )での連続性は無視する。境界条件と波数関係から、次



のようになる<sup>1,6)</sup>。

$$s^2 = \epsilon_r x_0^2 - u^2 \quad (2.9)$$

$$t^2 = u^2 - x_0^2 \quad (2.10)$$

$$v^2 = s^2 - x_0^2 \quad (2.11)$$

$$u J_0(u)/J_1(u) = -v K_0(v)/K_1(v) \quad (2.12)$$

$$s \cdot \tan(p s) = t \cdot \cot(q t) \quad (2.13)$$

ここで、 $J_0(u)$ 、 $J_1(u)$ 、 $K_0(v)$ 、 $K_1(v)$ はそれぞれベッセル関数と変形ベッセル関数である。この場合次のようにして $x_0$ と $p$ の関係を求めることができる。すなわち、(2.9)式と(2.11)式より

$$u^2 + v^2 = (\epsilon_r - 1) x_0^2 \quad (2.14)$$

となり、はじめに適当に $v$ の値を与えると(2.12)式より $u$ が求まるので、(2.14)式より $x_0$ が計算できる。また、(2.9)式と(2.10)式から $s$ と $t$ が求まるので、(2.13)式より $p$ が計算できる。

### 2. 2. 3 密着法

この方法は $L_1 = L_2$ とした場合で、誘電体線路近似で $q = 0$ とおいて求められる。この場合得られた解は厳密解である。この方法はHakkiらによって提案され<sup>6)</sup>、誘電体共振器法でマイクロ波帯における誘電特性を測定する基礎となっている。この場合関係式は

$$s = \pi / (2p) \quad (2.15)$$

$$u^2 = \epsilon_r x_0^2 - s^2 \quad (2.16)$$

$$v^2 = s^2 - x_0^2 \quad (2.17)$$

$$u J_0(u)/J_1(u) = -v K_0(v)/K_1(v) \quad (2.18)$$

となる。従って、 $x_0$ が与えられれば、(2.15)式と(2.17)式より $v$ が求められるので、(2.18)式より $u$ が計算でき、(2.16)式から $\epsilon_r$ が計算できる。次節で述べるようにこの場合は電磁界の厳密解が得られるので、共振特性より、誘電体の誘電率と誘電損失を計算で求めることができる。詳しくは次節で述べる。以上に述べた近似計算法は、実際の共振系の構成によってその精度は異なる。シールドの金属板との距離がある場合には、磁気壁近似が比較的良い近似値を与える。誘電体共振器の寸法に比べ、3倍程度の大きさを持つ金属の円筒容器に誘電体共振器を入れたときの、低次のいくつかのモードについて、磁気壁近似による計算値と実測

値を図2.3に示す。比較的よい一致を示している。共振器の寸法や、シールドの金属板の影響を粗く見積もる場合には、この近似計算法は簡単であり有効である。誘電体共振器を設計する場合、モードの混在を避けることが必要である。直径と高さの比  $h/D$  を0.4程度にすると  $TE_{010}$  モードが最低次モードとなり、第2次高調波の  $TM_{110}$  との分離が最も大きくなることが図2.3よりわかる。 $h/D = 0.4$  のときの磁気壁近似による、直径の計算式は

$$D = 344 / [f_0(1 + 1.29\epsilon_r)^{1/2}] \quad (2.19)$$

で表される。

## 2. 3 密着法による測定方法

### 2. 3. 1 誘電率の測定

前節で述べたように、誘電体共振器を上下から十分大きい金属板で、密着してはさんだとき、厳密解が得られる。これを利用して、マイクロ波帯での誘電特性の測定を行うことが、はじめ Hakki<sup>5)</sup> によって提案され、Cohn<sup>7)</sup> と Courtney<sup>8)</sup> によって発展させられた。その後小林によってさらに詳細な研究がなされた<sup>9,10)</sup>。この方法は

1)  $Q = 10^2 \sim 10^5$  ( $\tan \delta = 10^{-2} \sim 10^{-5}$ ) の低損失を精度良く測定できる、

2) 誘電率を高精度に測定できる、

3) 簡単である、

という特徴があり、マイクロ波帯における低損失誘電体の誘電特性の測定に広く用いられている。他の測定法との比較を図2.4に示した<sup>11)</sup>。共振周波数がわかれば、前節で計算した結果からコンピュータを用いて容易に誘電率を求めることができる。(2.18)式から  $u$  と  $v$  の関係のグラフを作っておくと、(2.17)式から  $v$  が得られグラフから  $u$  が得られるので、コンピュータを用いなくても簡単に誘電率を求めることができる。図2.5に密着法の構成を示したが、この方法はポストレゾネータ法とも呼ばれる。(2.15)式～(2.18)式を用いて誘電率と誘電損失を求める方法を述べる。

誘電率は次式で与えられる。 $TE_{010}$  モードの  $Q$  次の共振周波数を  $f_0$  とすると

$$\epsilon_r = (\lambda_0 / \pi D)^2 (u^2 + v^2) + 1 \quad (2.20)$$

ここで  $u$ ,  $v$  は次の式を満たす値である。

$$v^2 = (\pi D / \lambda_0)^2 [(\lambda_0 / \lambda_c)^2 - 1] \quad (2.21)$$

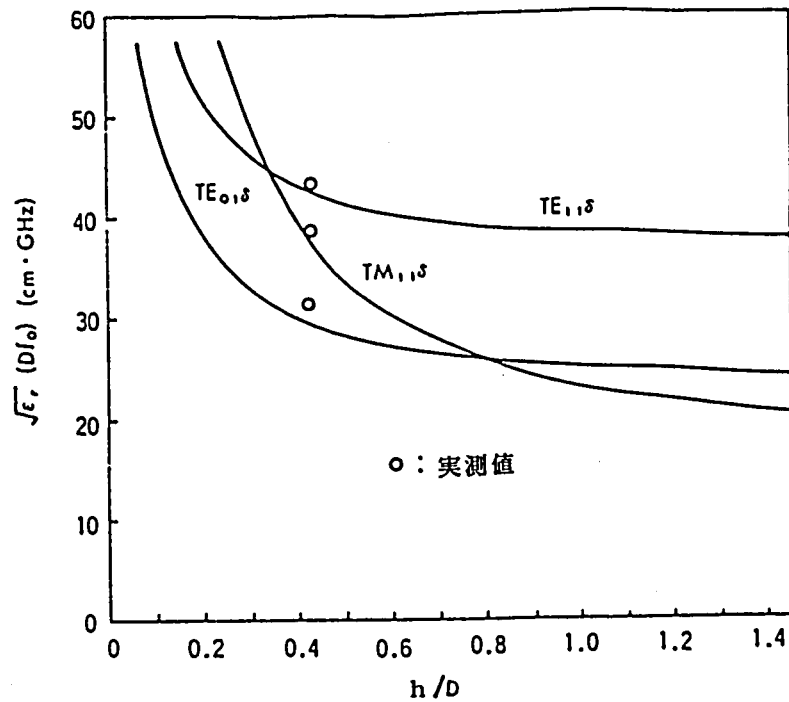


図2.3 共振周波数と $h/D$ の関係

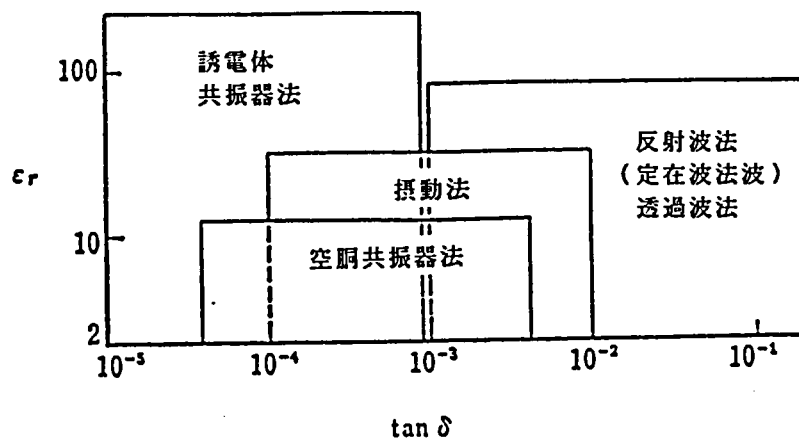


図2.4 種々の測定法の測定範囲

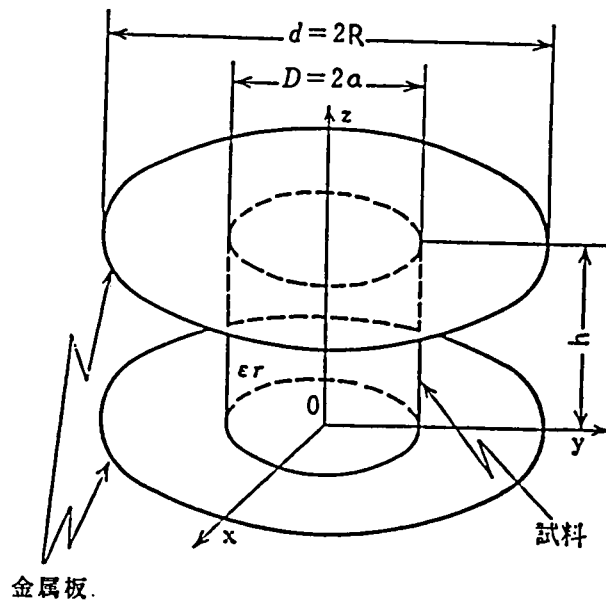


図2.5 ポストレゾネータ法の構成図

$$\lambda_0 = c / f_0$$

$$\lambda_g = 2h / Q$$

$$u J_0(u) / J_1(u) = -v K_0(v) / K_1(v) \quad (2.22)$$

$c$  は光速で  $c = 2.9979 \times 10^{11}$  [mm/sec] で与えられる。試料の寸法と共振周波数の測定により  $D$ 、 $Q$ 、 $f_0$  を求め (2.21) 式から  $v$  を計算し (2.22) 式の関係から  $u$  を求める。  $u$  と  $v$  より (2.20) 式を用いて  $\epsilon_r$  を計算する。  $u^2$  と  $v^2$  の関係をあらかじめグラフにしておくと計算機を用いずに  $\epsilon_r$  を求めることができる。

### 2. 3. 2 誘電損失の測定

この共振系全体の損失は、金属表面の導電損失と誘電体の誘電損失である。したがって金属表面の導電損失がわかれば、誘電損失を求めることができる。金属の表面抵抗を  $R_s$  とすると無負荷  $Q$  値を、 $Q_0$  として

$$\tan \delta = (A / Q_0) - B$$

とおける。ここで、 $A$ 、 $B$  は次式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$A = W / \epsilon_r$$

$$W = [J_1^2(u) / \{J_1^2(u) - J_0(u)J_2(u)\}] \cdot [\{K_0(v)K_1(v) - K_1^2(v)\} / K_1^2(v)] \quad (2.23)$$

$$B = (\lambda_0 / \lambda_0)^3 (1+W) R_s / (30\pi^2 \epsilon_r Q) \quad (2.24)$$

$$R_s = (\pi f_0 \mu_0 / \sigma_s)^{1/2}$$

ここで、 $\sigma_s$ は実効導電率、 $\mu_0$ は真空の透磁率で $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [\text{H/m}]$ である。Wも $v^2$ の関数としてグラフを作っておくと便利である。しかし金属の表面の実効導電率 $\sigma_s$ は金属の導電率とは異なり、その値を求める必要がある。 $\sigma_s$ は金属表面の粗さや、酸化状態によって微妙に変化する。小林らによる、実験によって $\sigma_s$ を求める方法を示す<sup>9)</sup>。いま直径が同じ3個の試料を作り、高さの比を1:2:3とすると、高さが1の試料のTE<sub>011</sub>モード、高さが2の試料のTE<sub>012</sub>モード、及び高さが3の試料のTE<sub>013</sub>モードの共振周波数は一致する。これらTE<sub>01q</sub>モードのそれぞれの場合の $\tan \delta$ は

$$\tan \delta = A / Q_0 - B_1 / Q$$

で与えられる。ここで $B_1$ は $Q = 1$ のときの値である。A、 $B_1$ は各モードに対し同じ値となるので、次数の逆数に対し各共振モードにおける $Q_0$ の逆数をプロットすると直線関係が得られ、y軸での切片の値が $(\tan \delta) / A$ となる。また直線の傾きが $B_1 / A$ となるのでAと $B_1$ より $R_s$ 、および、 $\sigma_s$ を計算することができる。実際には $Q$ の2つの値の場合について測定すれば十分である。図2.6に $Q = 1, 3$ の場合の実験結果を示した。試料の直径は約6mmで高さはそれぞれ3.5mm, 10.5mmで共振周波数はほぼ12GHzである。金属板には鏡面研磨した銅板を用い、 $R_s = 3.2 \times 10^{-2} \Omega$ 、 $\sigma_s = 4.7 \times 10^7 \text{ S/m}$ を得た。表2.1と表2.2に試料の寸法と測定結果を示した。

### 2. 3. 3 プローブの影響

プローブの位置によって $Q$ の測定値が影響を受ける。とくに、低誘電損失の材料の測定において注意する必要がある。TE<sub>013</sub>モード測定用の長い試料を測定するとき特に影響が大きい。プローブの位置を図2.7に示した。下の金属板からの距離 $L_1$ と試料からの距離 $L_2$ をかえたとき、測定した $Q$ 値を図2.8に示した。プローブは下の金属板に密着させて、試料からプローブを2.5mm以上離れたときプローブの影響が最も小さくなる。

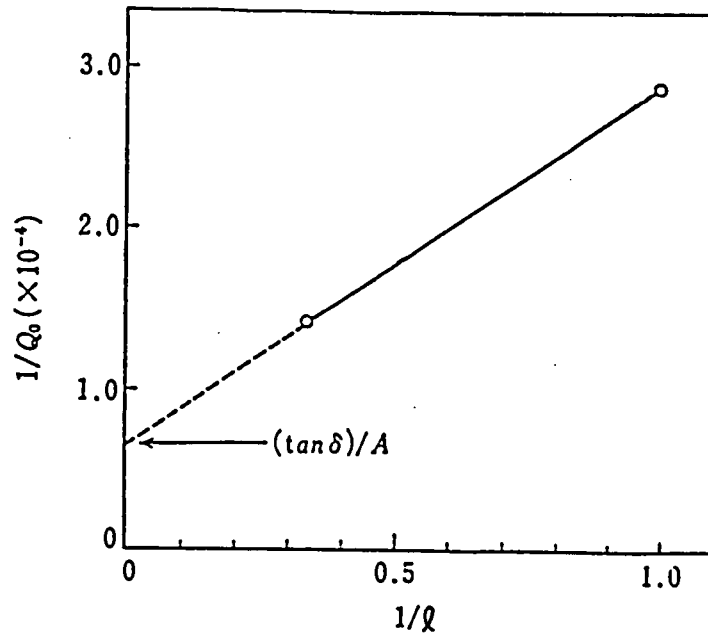


図2.6  $Q_0$  の逆数と  $1/Q$  の関係

表2.1 密着法により測定した試料の寸法と  $f_0$

試料 番号	共振モード	直径 (mm)	厚み (mm)	共振周波数 (GHz)
1	TE <sub>011</sub>	6.04	3.63	12.097
2	TE <sub>011</sub>	6.04	3.40	12.102
3	TE <sub>013</sub>	6.05	10.31	11.997
4	TE <sub>013</sub>	6.05	10.29	12.010

表2.2 密着法により測定した誘電率と誘電損失

試料 番号	誘電率	$\tan \delta$ ( $\times 10^{-4}$ )	Q ( $1/\tan \delta$ )
1	28.98	0.73	13,700
2	28.66	0.76	13,200
3	28.74	0.76	13,200
4	28.72	0.74	13,500

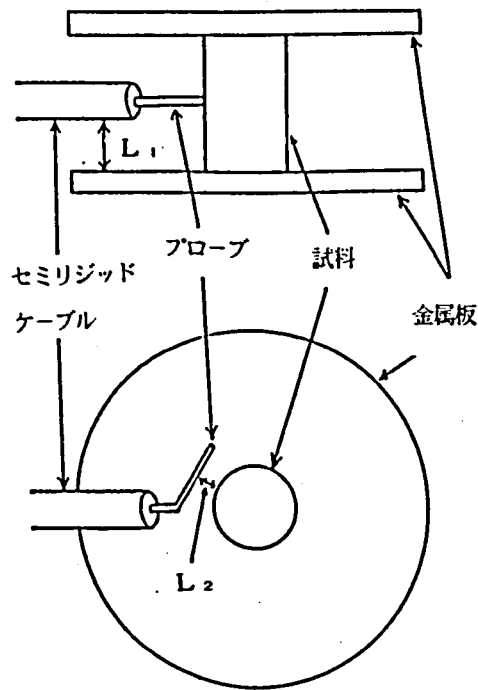


図2.7 プローブの形状

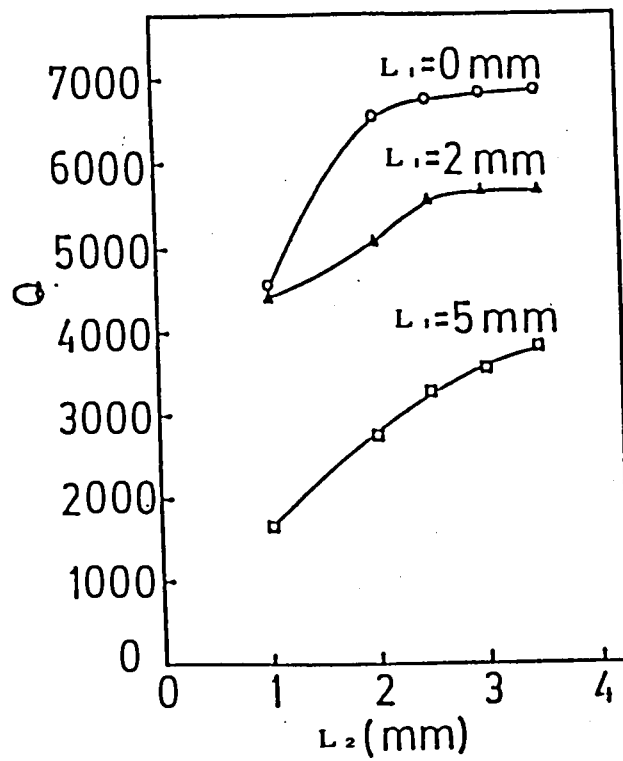


図2.8 プローブの位置とTE<sub>010</sub> モードのQ



## 2. 3. 4 円筒容器を用いる方法

厳密な意味で材料定数を求めるためには、前述の密着法を用いる必要があるが、誘電体共振器と周囲の金属壁との距離を十分に離すと金属壁上の導電損失を小さくでき、事実上無視することができる。Rupprechtによる $\text{SrTiO}_3$ の誘電損失の研究や、O'Bryanによる $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ の $\tan\delta$ の測定は導波管中の誘電体共振器について測定し、金属壁上の導電損失は無視されている。この金属壁の影響を調べるため、円筒の金属容器の中に誘電体共振器を入れ共振系を構成した。図2.9に構成を示す。金属容器の内径をかえて測定すると、誘電体共振器の直径にくらべ容器の内径を5倍以上にすると $Q_0$ と $f_0$ の値が内径の大きさに依存しなくなる。このとき密着法で求めた誘電損失の値とほぼ一致しており、金属壁上での導電損失を無視して良いと思われる。誘電率30の材料で直径5mm、高さ2mmの誘電体共振器を内径30mm、高さ12mmの銀めっきした容器の中で測定することにより、 $Q = 15000$ 以上の測定が可能である。表2.3に測定の結果を示した。この共振系では、電磁界の厳密な解析が困難で、測定誤差の解析ができない、誘電率を求めることができないという欠点があるが、高い $Q$ 値の測定を再現性良く測定できるという利点がある。密着法で高い $Q$ 値の試料を測定する場合、一々異なった寸法の試料を作るのに手間がかかること、試料の間の特性のばらつきの影響を補償できない、金属の表面抵抗の値の測定誤差の結果に及ぼす影響が大きいなどの欠点がある。信頼する値を得るためには、両者を併用して行うことが望ましい。近年、金属容器の壁面上の導電損失の $Q$ 値に及ぼす効果が小林らによって計算されている<sup>13-16)</sup>。

## 2. 3. 5 共振周波数の温度係数

密着法における共振周波数の温度特性を測定すればよいが、この場合も共振系の $Q$ 値が低いと読み取り精度が悪くなる。金属容器を用いれば、共振系の $Q$ 値が高くなり高精度の測定が可能である。ただし金属壁と試料の間隔が熱膨張により変化し、 $\tau_f$ の値は $1 \sim 2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ずれるので<sup>17)</sup>、標準試料を用いて実験的に補正しておくことが必要である。

## 2. 3. 6 測定回路

共振回路の測定には透過法と反射法がある。図2.10に透過法の測定回路の構成を示す<sup>12, 18)</sup>。図2.11に入出力用プローブの形状を示した。共振系の透過特性を

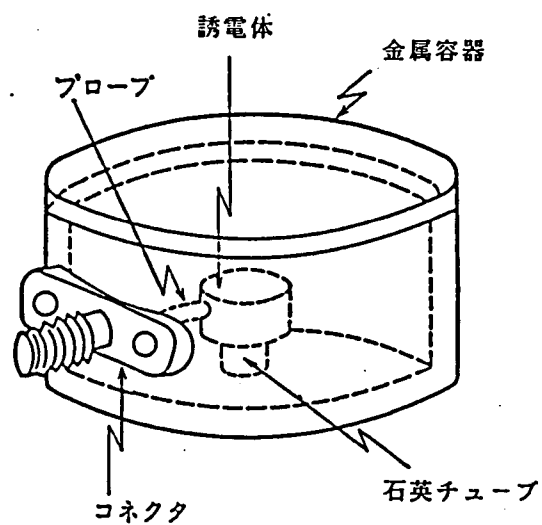


図2.9 金属容器を用いて測定する方法の構成図

表2.3 円筒容器中で測定したQ

試料 番号	直径 (mm)	厚み (mm)	共振周波数 (GHz)	無負荷 Q
1	4.98	2.04	11.996	15,000
2	4.99	2.05	12.010	15,900

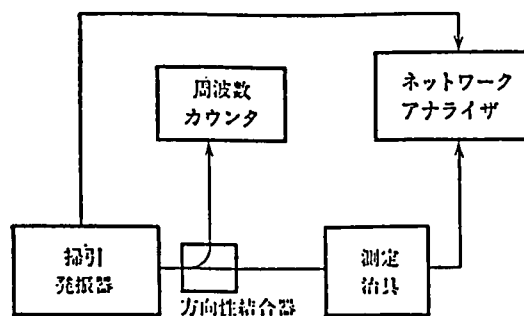


図2.10 透過法の測定系の構成図

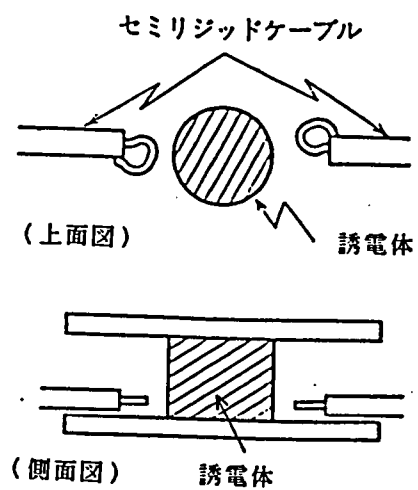


図2.11 入出力用アローブの形状

図2.12に示した。この透過特性から無負荷Q値、 $Q_0$ と負荷Q値、 $Q_L$ 及び外部Q値、 $Q_{ext}$ は次の式で得られる。

$$Q_0 = Q_L / (1 - a_t) \quad (2.25)$$

$$Q_L = (f_2 - f_1) / f_0 \quad (2.26)$$

$$\log a_t = -\eta \quad (2.27)$$

ここで

$$\eta = 1/L_0$$

である。反射法の回路構成を図2.13に示す。反射法における共振特性のスミスチャートを図2.14に示した。図から

$$Q_0 = f_0 / (f_5 - f_6) \quad (2.28)$$

$$Q_{ext} = f_0 / (f_3 - f_4) \quad (2.29)$$

$$Q_L = f_0 / (f_2 - f_1) \quad (2.30)$$

として与えられる。ベクトルネットワークアナライザを用いればディスプレイ上から容易にQ値を読み取ることができる。ベクトル表示できない場合はスカラー特性から $Q_0$ 値を求める。図2.15に反射法における反射特性を示す。 $Q_0$ 値は次式で与えられる<sup>19)</sup>。

$$Q_0 = f_0 / (f_2 - f_1) \quad (2.31)$$

ここで

$$D_0 = 20 \log \{ (2 - 2\beta + \beta^2) / (2 + 2\beta + \beta^2) \}^{1/2} \quad (2.32)$$

$$\beta = (1 \pm 10^{\zeta/20}) / (1 \mp 10^{\zeta/20}) \quad (2.33)$$

ここで

$$\zeta = D_n / 20$$

である。(2.33)式において結合が1より大きいとき上の符号、1より小さいとき下の符号をとる。図2.15に示す $D_n$ を-35dbより小さくするとどちらをとっても実用上変わらなくなる。反射法では、プローブが1つですむという利点があり、さらに先にのべたように、ベクトルネットワークアナライザを用いると画面上からQ値が直読できるので本研究では主として反射法で行った。

## 2. 4 まとめ

1) 誘電体共振器の概念と共振周波数の近似計算方法について述べた。磁気壁

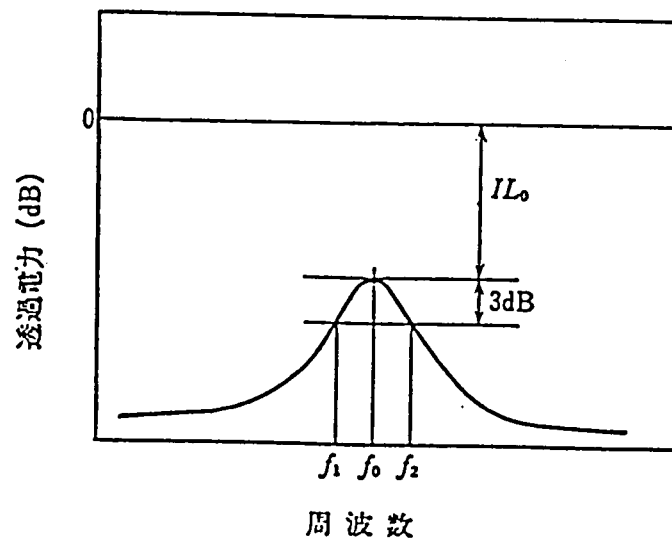


図2.12 共振の透過特性

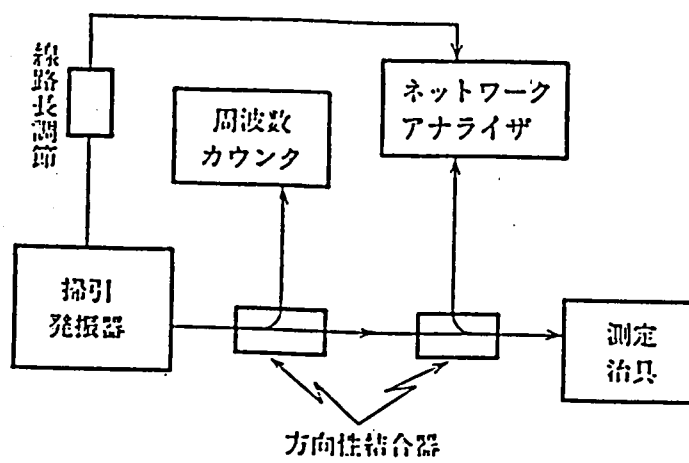


図2.13 反射法の測定系の構成図

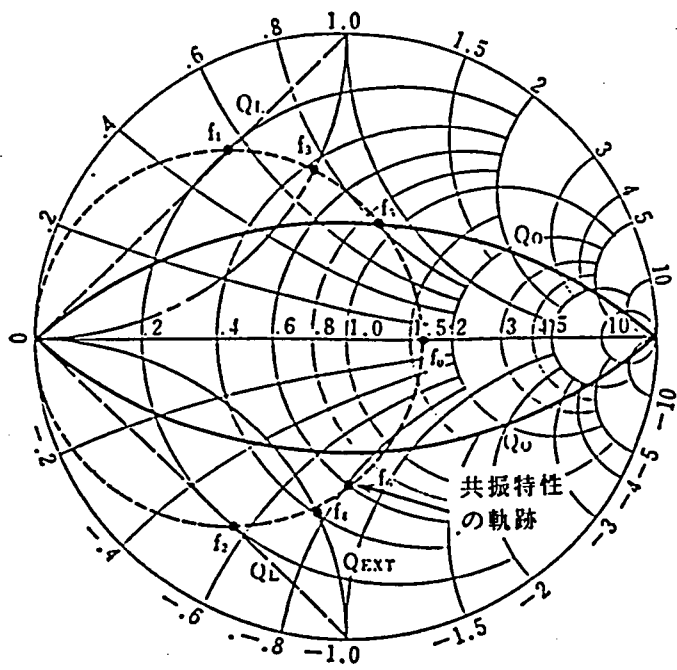


図2.14 共振特性のスミスチャート

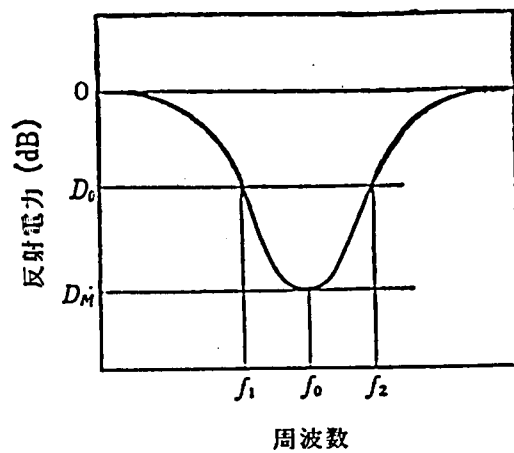


図2.15 共振の反射特性

近似、誘電体線路近似ともに実測値と10%の精度で一致することがわかった。磁気壁近似の特別な場合に厳密解が簡単な形で得られ、その解を用いて誘電特性の測定ができることを示した。

2) 密着法(ポストレゾネータ法)におけるプローブの位置のQ値に及ぼす影響を調べた。プローブを金属に密着させ試料から2.5mm以上離すことが必要であることがわかった。

3) 金属円筒容器のなかに誘電体を入れて測定する方法について検討し、容器の内径が試料の直径の5倍以上あれば共振のQ値におよぼす金属の導電損失の影響を無視できることがわかった。金めっきをした内径30mmの金属容器を用い12GHzで $Q = 15000$ を得ることができた。本研究では誘電率の測定に密着法を用い、Q値の測定と $\tau_i$ の測定は主に金属容器の中に入れる方法で行なった。



## 参考文献 ( 2 章 )

- 1) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏：マイクロ波用低損失誘電体セラミック、National Technical Report, 28[6] pp.116-122(1982).
- 2) 小西良弘：電磁波回路、pp.130、オーム社、1976年。
- 3) Y.Konishi, N.Hoshino and Y.Utsumi: "Resonant Frequency of a  $TE_{010}$  Dielectric Resonator", IEEE Trans. Microwave Theory Tech. Short Paper, pp.112(1976).
- 4) M.Jaworski and M.W.Pospieszalski: "An Accurate Solution of Cylindrical Dielectric Resonator Problem", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-27, pp.639(1985).
- 5) 小林よし夫、福岡宣重："開放形誘電体円柱共振器の  $H_{010}$  モードの計算"、電子通信学会、マイクロ波研究会、MW77-3.
- 6) B.W.Hakki and P.D.Coleman: "A Dielectric Resonator Method of Measuring Inductive Capacities in the Millimeter Range", IRE Trans. Microwave Theory and Tech., MTT-8, pp.402-409(1960).
- 7) S.B.Chon and K.C.Kelly: "Microwave Measurement of High-Dielectric Constant Materials", IEEE Trans. Microwave Theory and Tech., MTT-14 [9] pp.406-410(1966).
- 8) W.E.Courtney: "Analysis and Evaluation of Measuring the Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-18 [8] pp.476-485(1970).
- 9) 小林よし夫、田中周三："誘電体共振器法による複素誘電率測定法に関する諸検討"、電子通信学会、J.59[4] pp.223-230(1976).
- 10) Y.Kobayashi and S.Tanaka: "Resonant Mode of a Dielectric Rod Resonator Short-Circuited at Both Ends by Parallel Conducting Plates, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-28 [10] pp.1077-1085 (1980).
- 11) 小林よし夫："マイクロ波帯における複素誘電率の測定とミリ波帯への展開"、横河・ヒューレット・パッカード(株)、セミナー・テキスト。
- 12) 河島俊一郎、江口和弘、大内宏：マイクロ波誘電体の評価法、エレクトロニ

- ク・セラミクス、17,pp.50-55(1986).
- 13) Y.Kobayashi, T.Aoki and Y.Kabe: "Influence of Conductor Shields on the Q-Factors of  $TE_{01}$  Dielectric Resonator", IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-33, pp.1361(1985).
  - 14) 小林よし夫、加部幸正: "誘電体共振器と空洞共振器の無負荷Qを比較するための評価関数"、昭和61年度電子通信学会光・電波部門全国大会、1-163 (1986) .
  - 15) Y.Kobayashi and Y.Kabe: "Dielectric Rod Resonators Having High Values of Unloaded Q", Trans.The IECE Japan, 69, pp.335(1986).
  - 16) 西川敏夫: "誘電体共振器材料のマイクロ波特性測定"、横河ヒューレット・パカード(株)、セミナー・テキスト.
  - 17) 脇野喜久男、石川容平、田村禎啓、石川敏夫: "誘電体共振器を用いた同軸型マイクロ波帯濾波器"、電子通信学会、マイクロ波研究会資料、MW75-9、1975.
  - 18) "Microwave Network Analyzer Applications", Hewlett Packerd, Application Note 117-1.
  - 19) J.E.Aitken: "Swept-frequency microwave Q-factor measurement", Proc. IEE, 123, pp.855(1976).

### 第3章 種々の材料のマイクロ波誘電特性

#### 3. 1 誘電率とその温度特性

温度補償用コンデンサ用の材料として、誘電率が大きくかつその温度係数の小さい誘電体の開発がこれまで多くなされてきた。一般的に誘電率の大きい材料は、その温度係数も大きい傾向にある。この誘電率と誘電率の温度係数の関係について、BosmanとHavingaによって研究が行われた<sup>1)</sup>。その後Harropらによって、さらに詳細な研究がなされた<sup>2,3)</sup>。誘電率と分極率の関係は、次の式で与えられる。

$$(\epsilon_r - 1) / (\epsilon_r + 2) = \alpha_m / (3V \epsilon_0) \quad (3.1)$$

これは巨視的Clausius-Mossottiの式と呼ばれ、等方的な物質について、一般的に成立する。ここで $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $\alpha_m$ は物質の微小体積 $V$ の分極率である。上式を、圧力一定のもとで微分して

$$\begin{aligned} 1 / \epsilon_r (\partial \epsilon_r / \partial T)_p \\ = [ (\epsilon_r - 1) (\epsilon_r + 2) / \epsilon_r ] (K_1 + K_2 + K_3) \end{aligned} \quad (3.2)$$

となる。ここで

$$\begin{aligned} K_1 &= \{ -1 / (3V) \} (\partial V / \partial T)_p \\ K_2 &= \{ 1 / (3\alpha_m) \} (\partial \alpha_m / \partial V)_T (\partial V / \partial T)_p \\ K_3 &= \{ 1 / (3\alpha_m) \} (\partial \alpha_m / \partial T)_p \end{aligned}$$

である。 $K_1$ は温度上昇で体積膨張し単位体積あたりの分極イオンが減少する効果を表す。 $K_2$ は体積膨張のためイオン間距離が増大しイオン変位が容易になる効果を表す。 $K_3$ は体積を一定に保ったときの分極率の温度依存性を示す。これらの効果の和が零のとき誘電率の温度依存性は零になる。 $K_1$ は線熱膨張係数を $\alpha_1$ とすると、 $K_1 = -\alpha_1$ で表される。また $K_2 + K_3$ はまとめて

$$K_2 + K_3 = \{ 1 / (3\alpha_m) \} (\partial \alpha_m / \partial T)_p \quad (3.3)$$

と表されるから、式(3.2)は次のようになる。

$$\begin{aligned} (1 / \epsilon_r) (\partial \epsilon_r / \partial T)_p \\ = [ \{ (\epsilon_r - 1) (\epsilon_r + 2) \} / \epsilon_r ] \\ \cdot [ \{ 1 / (3\alpha_m) \} (\partial \alpha_m / \partial T)_p - \alpha_1 ] \end{aligned} \quad (3.4)$$

誘電率が20以上の常誘電体において、経験則的に

$$\{ 1 / (3\alpha_m) \} (\partial \alpha_m / \partial T)_p \ll \alpha_1 \quad (3.5)$$

となる。したがって誘電率が20以上の常誘電体物質において

$$\tau_k = 1 / \epsilon_r (\partial \epsilon_r / \partial T)_p = -\alpha_1 \epsilon_r \quad (3.6)$$

という関係が得られる。酸化物誘電体物質では、 $\alpha_1$  が10ppm/℃ 程度のものが多いので

$$\tau_k = -10 \epsilon_r \quad [\text{ppm}/^\circ\text{C}] \quad (3.7)$$

と表すことができる。これは誘電率の大きい材料は、その温度係数が負の大きい値を持つという、従来の経験則に対して理論的説明を与えるものであり、多くの物質に対してこの関係が成り立つ。一方強誘電体においては、 $T_c$ 以上の温度で誘電率の温度変化はキューリーワイスの法則に従うとすると、次の式で表される。

$$\epsilon_r = C / (T - T_c) \quad (3.8)$$

ここでCはキューリー定数である。これを微分すると

$$1 / \epsilon_r (\partial \epsilon_r / \partial T)_p = (-1 / C) \epsilon_r \quad (3.9)$$

が得られ、前述の  $K_1 + K_2 + K_3$  に  $-1/C$  が対応している<sup>4)</sup>。いずれにしても誘電率が大きい物質ほど温度係数が比例して大きくなる傾向があることを示している。したがって、温度係数の小さいものを得るためには、前述の一般的傾向とことなつた特異な物質をさがすことになる。

### 3. 2 混合系の誘電率と温度係数

誘電率が  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  その温度係数がそれぞれ  $\tau_{k1}$ 、 $\tau_{k2}$  の2種類の物質の混合系の見掛けの誘電率とその温度係数について考える。混合状態によって異なるが一般的に混合系の誘電率  $\epsilon_3$  は、誘電率が  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  の物質の体積分率をそれぞれ  $v_1$ 、 $v_2$  として

$$\epsilon_3^n = v_1 \epsilon_1^n + v_2 \epsilon_2^n \quad (3.10)$$

で表される<sup>5)</sup>。  $n=0$  の極限值として、次の式が得られる。

$$\log \epsilon_3 = v_1 \log \epsilon_1 + v_2 \log \epsilon_2$$

即ち  $\log$  混合則と呼ばれ多くの混合体の見掛けの特性を表す。(3.10)式を温度で微分して、見かけの誘電率の温度係数  $\tau_{k3}$  は次式で与えられる。

$$\tau_{k3} = v_1 \tau_{k1} + v_2 \tau_{k2} \quad (3.11)$$

が得られる<sup>6)</sup>。いま誘電率が大きくかつ温度係数も大きい物質に小さい誘電率と温度係数の誘電体を混合したとき、見掛けの誘電率は(3.10)式にしたがい誘電率は大きく減少するのに対し、温度係数は算術平均で変化するだけである。より誘電率が大きく、温度係数はより小さくという観点からは混合系を作ると不利に働

くことが分かる。

### 3. 3 誘電損失

強誘電体はマイクロ波における誘電損失が大きいものが多く、低損失材料として利用されているものは少ない。理由として、分域の動きが損失を生じるためである。また分域の圧電振動による分散が数GHzで起こる。BaTiO<sub>3</sub>セラミックスにおける強誘電性分域の共鳴現象がGHz帯で起こることが池上らによって報告されている<sup>7)</sup>。しかし、キュリー温度が高く室温で分域が動きにくいものは、低損失の可能性もある。野村らによってLiNbO<sub>3</sub>が10GHzで $\tan\delta = 5 \times 10^{-4}$ であることが報告されている<sup>8)</sup>。また田村らは<sup>9)</sup>、自発分極の生じる軸上に、平行反平行2つの平衡位置があり、その間にポテンシャルの山があるというモデルから、キュリー温度が高いと誘電損失が小さくなりうるとしている。常誘電体のマイクロ波における誘電損失について、Silverman<sup>10)</sup>、野村らによって論じられている。またRupprechtとBell<sup>11,12)</sup>が実際にSrTiO<sub>3</sub>の単結晶とセラミックスについてその誘電損失のメカニズムを調べている。格子振動のモデルを用いると複素誘電率は

$$\epsilon' - 1 = (Nq^2/m) (\omega_0^2 + \omega^2) / \{ (\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma \omega^2 \} \quad (3.12)$$

$$\epsilon'' = - (Nq^2/m) \omega \gamma / \{ (\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma \omega^2 \} \quad (3.13)$$

で与えられる<sup>10)</sup>。ここで $m$ は振動子の質量、 $q$ は電荷、 $N$ は密度、 $\omega_0$ は固有角周波数、 $\gamma$ は減衰定数である。RupprechtとBellはSrTiO<sub>3</sub>についてマイクロ波での $\tan\delta$ の温度特性を測定し、 $\tan\delta$ が

$$\tan\delta = (\alpha + \beta T + \gamma T^2) / (T - T_c) \quad (3.14)$$

で表されることを示した<sup>11)</sup>。そして $\alpha$ は不純物や格子不整合のなど格子欠陥に起因する項であり、 $\beta$ 、 $\gamma$ は格子振動の非調和性に起因するとした。したがって $\alpha$ は試料の作製条件に依存し、 $\beta$ や $\gamma$ は物質固有の値であり、作製条件に対して変化が少ないことを示した。単結晶SrTiO<sub>3</sub>において、無添加のとき $\alpha$ は零で、FeやGdを添加すると $\alpha$ が大きくなる、また多結晶試料においては、焼成温度が高く粒径が大きいものほど $\alpha$ が小さいことから粒界が $\tan\delta$ に寄与していることなどを示した<sup>11)</sup>。

### 3. 4 抵抗率の誘電損失への影響

JhonsonらによってTiO<sub>2</sub>セラミックスの微構造と製造条件の誘電損失への影響が調べられている。彼らはより緻密なセラミックスを作製するためカーボンを型にしてホットプレスでTiO<sub>2</sub>セラミックスを作製した。そのためTiO<sub>2</sub>が還元され、焼成したままでは、抵抗率の低いセラミックスが作製された。この試料は酸素雰囲気中で熱処理されマイクロ波でのtanδへの影響が調べられた。結果としてtanδへの影響は小さいものであった。このことから抵抗率のtanδへの寄与はあまり大きくないと思われる。いま導電損失と誘電損失を次のように表すことができる。導電損失W<sub>r</sub>は

$$W_r = \int \sigma E^2 dv \quad (3.15)$$

誘電損失W<sub>d</sub>は

$$W_d = \int \omega \epsilon'' \epsilon_0 E^2 dv \quad (3.16)$$

と表すことができる。したがって誘電率100の場合、10GHzでtanδ = 1 × 10<sup>-4</sup>に対して、ρ = 10<sup>7</sup> Ω cm程度までは導電損失が与える影響は無視できる。

### 3. 5 種々の物質のマイクロ波誘電特性

これまでに調べられたマイクロ波での誘電特性を表3.1に示した<sup>13-77)</sup>。また筆者らが複合ペロブスカイト化合物が低損失になりうることを発表した後、多くの複合ペロブスカイト化合物が調べられた。表3.2に代表的な複合ペロブスカイト化合物のマイクロ波誘電特性を示した。現在マイクロ波用の零温度係数として知られている物質は次のように分類できる。

#### 1) BaO-希土類-TiO<sub>2</sub>系

現在零温度係数として最も誘電率の大きいものが、この系に入る。BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系は3成分系だけでは零温度係数のものは得られないが、PbOを添加することによって、誘電率90で零温度係数を持つものが得られている<sup>34)</sup>。本研究のBaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系は誘電率は70で3成分だけで零温度係数が得られる<sup>36)</sup>。

#### 2) BaO-TiO<sub>2</sub>系

初めて実用材料として研究されたもので、BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>が初めに低損失で温度係数が小さいことが知られたが<sup>25, 26)</sup>、その後Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>がさらに温度係数が小さく、かつ誘電率の大きいことが見出された<sup>29)</sup>。

#### 3) (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub>系

表3. 1 各種材料のマイクロ波帯における誘電的性質 (次頁へ続く)

材 料	誘電率	Q	$\tau_k$ (ppm/°C)	$\tau_f$	測定周波数 (GHz)	参考文献
石英	3.8	5000	14		3	17
2MgO·SiO <sub>2</sub>	6.0	10000		60	7	18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.8	30000		-55	9	19, 22
	9.6	15000	129		7	17
TiO <sub>2</sub>	98	16700	-829		4	13, 17, 20, 19, 22, 40, 42
MgTiO <sub>3</sub>	16	17000	116		6	17, 19, 40, 42
MgTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	22	2000	75		8-12	6
(Mg, Ca)TiO <sub>3</sub>	21	8000		0	7	21, 22
(Mg, Ca, La)TiO <sub>4</sub>	20.1	30000		2	2.2	22
SrSnO <sub>3</sub>	129	400	1850		3	19
CaTiO <sub>3</sub>	169	1000	-1700		3	12, 19
SrTiO <sub>3</sub>	323	3300	-3400		3	11, 12, 19
KaTaO <sub>3</sub>	241		-2800			12
BaTiO <sub>3</sub>	572		-4100			12, 19
CaZrO <sub>3</sub>	31	2400	-27		11	23
SrZrO <sub>3</sub>	30	1200	117		11	23
BaZrO <sub>3</sub>	35	800	-285		11	23
La <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	44	400	170		3	19, 40
Nd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	36	500	230		3	19, 41
Sr <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	47	150	-400		8-12	24, 43
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	33	300	340		8-12	24, 43
(Sr, Ca) <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	43	5000	4		8-12	24
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	38	9000	-24	15	4	25, 26
Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub>	40	9000	-50	5	4	27, 28, 29
ZrTiO <sub>4</sub>	42	4000		55	7	22, 30, 31, 32
SnO <sub>2</sub> ·TiO <sub>2</sub>	43	4500		250	7	44
(Zr, Sn)TiO <sub>2</sub>	36	6500		0±2	7	
BaNd <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	89	2000	-127		2	33, 46, 47, 48

表3. 1 各種材料のマイクロ波帯における誘電的性質 (前頁続き)

材 料	誘電率	Q	$\tau_k$ (ppm/°C)	$\tau_f$	測定周波数 (GHz)	参考文献
BaSm <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	78	4000	-50		2	4, 36
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	90	2000	15	0	3	31, 32, 34
-BaO-PbO						
BaO-4TiO <sub>2</sub>	80	6500		2	1.2	35
+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
BaO-Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	70	4000		2±2	2	4, 36, 53, 54
BaO-TiO <sub>2</sub>						37
-CeO <sub>2</sub> -Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51	2500		0	5-6	
Ba(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	37.5	6500		0	7.5	18
Ca(Zr, Ti)O <sub>3</sub>	29	3300	-23		4	38, 39
(Ba, Sr)ZrO <sub>3</sub>	35	800	25		4	38, 39
BaO-TiO <sub>2</sub> -Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	92		-113		1MHz	33, 46, 47, 48
BaO-TiO <sub>2</sub>						49
-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	5500	8		4	
PbO-BaO						50
-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	88	1100		280	4.9	
Pb(Zr, Ce)O <sub>3</sub>	140	850	-1080		3	51, 52
SrTiO <sub>3</sub>						55, 56, 57, 63
-Sr(Li <sub>1/4</sub> Nb <sub>3/4</sub> )O <sub>3</sub>	40	3000		0	9	
Ba(Zn <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	30	14500		0±0.5	12	4, 53, 58, 59,
						60, 61, 62
Ba(Zn <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	30	10000		0	10	64-70
-BaZrO <sub>3</sub>						
Sr(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	34	10000		0	10	71, 72
-Ba(Ni <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>						
Ba(Mg <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	31	10000		0.25	10	73
-Ba(Co <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>						
-Ba(Co <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>						
Ba(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	40	3050		-5	10	74
-Sr(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>						
Ba(Co <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	33.5	11000		0	6.5	75
-Ba(Zn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>						
Ba(Mg <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> )O <sub>3</sub>	24	35000		-4.4	10	76, 77



表3. 2 複合ペロブスカイト型化合物のマイクロ波帯における誘電特性

材 料	誘電率	Q	$\tau_f$ (ppm/°C)	測定周波数 (GHz)	参考文献
Ba (Mg $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	25	20000	4.4	10.5	76, 77, 79
Ba (Zn $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	30	14500	0	12	4, 53, 58-62 78, 79
Ba (Co $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	25	6600	-16	7	73
Ba (Ni $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	23	7100	-18	7	70
Ba (Ca $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	30	3900	145	7	70
Ba (Mn $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	27.7	10400	40	10.5	79, 80
Ba (Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) O $_3$	32	5600	33	9.9	78, 79
Ba (Zn $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) O $_3$	41	9150	31	9.5	58, 59, 60, 79
Ba (Mn $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) O $_3$	39	100	27	9.3	78, 79
Sr (Mg $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) O $_3$	33	2300	-14	10.3	79
Sr (Zn $_{1/3}$ Nb $_{2/3}$ ) O $_3$	40	4000	-39	9.2	79
Sr (Ni $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	23	3000	-57	7	70
Sr (Co $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	23	2500	-71	7	70
Sr (Mg $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	22	800	-50	7	70
Sr (Zn $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	28	3100	-54	7	70
Sr (Ca $_{1/3}$ Ta $_{2/3}$ ) O $_3$	22	3900	-91	7	70

脇野らによって見つけられたもので<sup>34)</sup>、ZrとSnの組成比をかえると相転移を起こし、そのちょうど相転移を起こす組成比のところで零温度係数のものがえられる。

#### 4) 複合ペロブスカイト系

$ABO_3$ で表される化合物のBサイトにTaまたはNbを持つ一連の複合ペロブスカイト化合物が低損失で誘電率が大きく、その温度係数が小さい。本研究の $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ は $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ について損失が小さい<sup>62)</sup>。AサイトがSrの系では $\tau_f$ が負のものがえられるが、Q値はあまり高いものは得られていない<sup>71, 56)</sup>。

### 3. 6 誘電率と誘電損失の関係

先に誘電率とその温度係数の関係について述べたが、誘電率と誘電損失についても、経験則的に誘電率が大きいものでは低損失のものが得られにくいことがわかっている。

### 3. 7 まとめ

現象論的にも経験的にも誘電率が大きいもの程誘電率の温度係数が大きくなることを示した。しかしそれは零温度係数の材料の誘電率の上限を規定するものではない。分子論的に誘電率が計算できない現状では、実験によって確認していく他はないと思われる。誘電損失は結晶固有の値と格子欠陥や粒界などの外因的なものがあるが、いずれにしてもQ値の限界がどの程度か定量することは難しい。今後、新しい実験の積み重ねと理論の発展により材料設計的に新しい材料が得られるようになることが望まれる。

### 参考文献 ( 3 章 )

- 1) A.J.Bosman and E.E.Havinga: "Temperature Dependence of Dielectric Constants of Cubic Ionic Compounds", Phys. Rev., 129[4] pp.1593-1600 (1963).
- 2) P.J.Harrop: "Temperature Coefficients of Capacitance of Solids", J. Mater. Sci., 4[4] pp.370-374 (1969).
- 3) A.G.Cockbain and P.J.Harrop, "The Temperature Coefficient of Capacitance", Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), ser.2, vol.1, pp.1109-1115 (1968).
- 4) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏: マイクロ波誘電体材料とその応用、チタン酸バリウム実用化研究会、XXX-164-1036 (1981).
- 5) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics", pp.947, John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A. (1960).
- 6) A.E.Paladino, "Temperature-Compensated  $\text{MgTi}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., 54[3] pp.168-169 (1971).
- 7) S.Ikegami, "Mechanism of Microwave Dielectric Dispersion in Polycrystalline  $\text{BaTiO}_3$ ", 18[8] pp.1203-1213 (1963).
- 8) 野村昭一郎 "マイクロ波誘電体セラミクス"、窯業協会電子材料部会、第4回電子材料研究討論会予稿集 (1984).
- 9) 田村博、南井喜一、脇野喜久男、"高誘電率誘電体共振器材料"、電子通信学会、研究会資料 CPM78-50 (1978).
- 10) B.D.Silverman, "Microwave Absorption in Cubic Strontium Titanate", Phys. Rev., 125[6] pp.1921-1930 (1962).
- 11) G.Rupprecht and R.O.Bell, "Microwave Losses in Strontium Titanate above the Phase Transition", Phys. Rev., 125[6] pp.1915-1920 (1962).
- 12) G.Rupprecht and R.O.Bell, "Dielectric Constant in Paraelectric Perovskites", Phys. Rev., 135[3A] pp.A748-A752 (1964).
- 13) L.Egerton and J.Thomson, Jr., "Preparation of High Density Ceramic  $\text{TiO}_2$  Having Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", Ceram. Bull., 50[11] pp.924-928 (1971).

- 14) H.Ouchi and S.Kawashima:"Dielectric for Microwave Application",Proc.  
The 6th International Meeting on Ferroelectricity,Kobe,1985,Jpn. J.  
Appl. Phys.,24(1985),Supplement24-2,pp.60-64.
- 15) 大内宏: マイクロ波誘電体セラミックスの動向、エレクトロニク・セラミックス、  
19,pp.19(1988).
- 16) 大内宏、河島俊一郎: マイクロ波誘電体セラミックスの技術動向、セラミック  
データブック'84、工業製品技術協会、pp.293-301,pp.320(1984).
- 17) W.E.Courtney,"Analysis and Evaluation of a Method of Measuring the  
Complex Permittivity and Permeability of Microwave Insulators",  
IEEE Trans. Microwave Theory and Tech.,MTT-18[8]pp.476-485(1970).
- 18) 脇野喜久男、石川容平、田村禎啓、西川敏夫、"誘電体共振器を用いた同軸  
型マイクロ波帯域濾波器"、電子通信学会、マイクロ波研究会資料MW75-9.
- 19) 田村博、南井喜一、脇野喜久男、"高誘電率誘電体共振器材料"、電子通信  
学会、電気部品、材料研究会資料CPM78-50,p31(1978).
- 20) A.Okaya,"The Rutile Microwave Resonator",Proc.IRE,pp.1921(1960).
- 21) 脇野喜久男、南井喜一、田村博、"誘電体セラミックスのマイクロ波特性"、  
チタン酸バリウム実用化研究会、159-1014(1980).
- 22) K.Wakino,T.Nishikawa,H.Matsumoto and Y.Ishikawa,"Miniaturized Band  
Pass Filters Using Half Wave Dielectric Resonators",IEEE pp.230  
(1978).
- 23) T.Yamaguchi,Y.Komatsu,T.Otobe and Y.Murakami: "Newly Developed  
Ternary (Ca,Sr,Ba)Zirconate Ceramics System for Microwave  
Resonators",Ferroelectrics,27,p273(1980).
- 24) 高見沢秀男、七松敏、鈴木正則、"Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系酸化物誘電材料"、昭和49年度電  
子通信学会全国大会、161,p163(1974).
- 25) D.J.Masse,R.A.Pucel,D.W.Readey,E.A.Maguire,and C.P.Hartwig,"A New  
Low-Loss High-k Temperature-Compensated Dielectric for Microwave  
Applications",Proc. IEEE,Nov.pp.1628(1971).
- 26) M.J.Riezenman,"New High-K Ceramic Materials Make Smaller MICs  
Possible",Electronic Design,19,pp.26(1971).
- 27) W.W.Rhodes and J.Thomson,Jr., "Continuous Hot Pressing of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>

- and Its Evaluation", Ceramic Bulletin, 55, pp. 308 (1976).
- 28) D. Hennings and P. Schnabel, "Dielectric Characterization of  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  Type Ceramics at Microwave Frequencies", Philips J. Res., 38, pp. 295 (1983).
  - 29) H. M. O'Bryan, Jr., J. Thomson, Jr. and L. K. Plourde, "A New  $\text{BaO-TiO}_2$  Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., 57, pp. 450 (1974).
  - 30) 脇野喜久男、勝部正喜、田村博、西川敏夫、石川容平、"最近のマイクロ波誘電体材料"、昭和51年電気四学会連合大会、235(1976)6-49. 31) 田村博、脇野喜久男、"マイクロ波用低損失誘電体共振器材料"、ファインセラミックスレポート、1, p11 (1983).
  - 32) 脇野喜久男、田村博、"高周波用誘電体材料"、セラミックス、19, pp. 927 (1984)
  - 33) D. Kolar, Z. Stadler, S. Gaberscek, and D. Suvorov, "Ceramic and dielectric Properties of selected Compositions in the  $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  System", Ber. Dt. Keram. Ges., 55, pp. 346 (1978).
  - 34) K. Wakino, K. Minai and H. Tamura, "Microwave Characteristics of  $(\text{Zr}, \text{Sn})\text{TiO}_4$  and  $\text{BaO-PbO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Dielectric Resonators", J. Am. Ceram. Soc., 67, pp. 278 (1984).
  - 35) 深沢敦司、足羽純、佐藤拓朗、"マイクロ波高誘電率材料の開発と1GHz BPFへの適用"、昭和52年度電子通信学会総合全国大会591、(1977)3-125.
  - 36) 大内宏、西田正光、上田一朗、河島俊一郎、 $\text{BaO-TiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 系磁器の誘電的性質、昭和55年電気関係学会関西支部連合大会、G5-10.
  - 37) 鮎沢一年、中山松江、佐藤豊作、風間宗忠、大野清伍、"マイクロ波用高誘電率セラミックス"、昭和59年度電子通信学会総合全国大会、1-64.
  - 38) R. C. Kell, E. E. Riches, P. Bragginshaw, G. C. E. Olds, "Novel Temperature-Stable Ceramics for Microwave Dielectric Resonators and Microstrip Substrates", Electron Lett., 6, pp. 614 (1970).
  - 39) R. C. Kell, A. C. Greenham and G. C. E. Olds, "High-Permittivity Temperature-Stable Ceramic Dielectrics with Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., 56, pp. 352 (1973).

- 40) 深沢敦司、"酸化チタン系セラミックスの特性とその変動"、昭和49年電子部品、材料研究会資料CPM74-83、(1974)77.
- 41) 三浦太郎、寺沢征四郎、"チタン酸ネオジウム-ルチル系誘電体のマイクロ波特性"、昭和49年電子部品、材料研究会試料 CPM74-82、pp.69(1974).
- 42) 深沢敦司、足羽純、宮本良一、"チタン酸マグネシウム系セラミックスの誘電損失軽減とマイクロ波BPFへの適用"、昭和52年度電子通信学会総合全国大会、3-142、1977.
- 43) 清水成章、宮坂洋一、乾哲治、"マイクロ波用高誘電率酸化物材料"、  
MO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系"、昭和53年電子通信学会、マイクロ波研究会資料 MW78-49、  
pp.83(1978).
- 44) G.Wolfram and H.E.Gobel,"Existence Range Structure and Dielectric Properties of Zr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>O<sub>4</sub> Ceramics (x+y+z=2)", Mat. Res. Bull.,16,  
pp.1455-1463(1981).
- 45) 平野真一、林卓、服部章良、"金属アルコキシドの加水分解法によるZr<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>Sn<sub>z</sub>O<sub>4</sub>マイクロ波帯用誘電体の調整と評価"、窯業協会年会講演予稿集、  
3A27, pp.751(1987).
- 46) T.Jaakola,A.Uusimaki,R.Rautioaho and Leppavuori, "Matrix Phase in Ceramics with Composition near BaO·Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5TiO<sub>2</sub>", Am. Ceram. Soc.,  
69, pp.C234-C235(1986) .
- 47) D.Kolar,S.Gaberscek,Z.Stadler,and D.Suvorov,"High Stability, Low Loss Dielectrics in the System BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", Ferroelectrics,  
27, pp.269(1980),.
- 48) D.Suvorov,M.Trontelj and D.Kolar,"Reactions in the System BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>", Science of Ceramics12-Ceramurgica s.r.l.,Faenza-Printed in Italy,p219.
- 49) J.M.Durand and J.P.Boilot,"Microwave Characteristics of BaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielectric Resonators",J.Materials Science Lett.,6,  
pp.134(1987).
- 50) K.Kageyama and M.Takata,"Dielectric Characteristics of PbO-BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>", Proc. 6th International Meeting on Ferroelectricity, Kobe,1985;Jpn. J.Appl.Phys.,24(1985)Suppl. 24-2,pp.1045.

- 51) 田附幸一、村野寛治、西垣進、矢野信介、加藤浩、"Pb(Ce,Zr)O<sub>3</sub> セラミックスのマイクロ波誘電特性"、窯業協会昭和61年度年会予稿集、1F05,p129.
- 52) K.Murano K.Tatsuki, "Microwave Dielectric Properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Ceramics",Proc.Third U.S.-Japan Seminar Dielectric and Piezoelectric Ceramics,Nov.(1986)pp.49.
- 53) 大内宏、河島俊一郎 " マイクロ波誘電体セラミックスの技術的動向"、セラミックデータブック、 pp.293-301,pp.320,工業技術協会、1984.
- 54) Ouchi and Kawashima:"Dielectric Ceramics for Microwave Application", Proc. 6th International Meeting on Ferroelectricity Kobe ;Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985)Supplement 24-2,pp.60-64,12.
- 55) 一ノ瀬昇、水谷敏昭 "(Sr<sub>1-x</sub>Cax)[(Li<sub>1/4</sub>Nb<sub>3/4</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>]O<sub>3</sub>系マイクロ波誘電体"、第173回チタン酸バリウム研究会資料.
- 56) 水谷敏昭、平木英朗、大熊英夫、一ノ瀬昇、"(Sr<sub>1-x</sub>Cax)[(Li<sub>1/4</sub>Nb<sub>3/4</sub>)<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>]O<sub>3</sub>系セラミック誘電体材料"、粉体粉末冶金協会、昭和51年春季大会講演概要集、2-30、(1976)126.
- 57) 水谷敏昭、大熊英夫、一ノ瀬昇、" マイクロ波誘電体セラミックス"、東芝レビュー、3,pp.88(1977).
- 58) S.Kawashima, M.Nishida, I.Ueda, H.Ouchi and S.Hayakawa:"Dielectric Properties of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics at Microwave Frequency", Proc. The 1st Meeting of Ferroelectric Materials and Their Applications,pp.293-296(1977).
- 59) 河島俊一郎、西田正光、上田一郎、大内宏：" Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> -Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 系磁器のマイクロ波における誘電的性質"、電子通信学会、マイクロ波研究会、MW80-29,1980.
- 60) 河島俊一郎、西田正光、上田一郎、大内宏：" Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>- Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 系磁器のマイクロ波における誘電的性質"、チタン酸バリウム実用化研究会、XX IX-159-1018,1980.
- 61) 河島俊一郎、西田正光、上田一郎、大内宏：" マイクロ波用低損失誘電体セラミック"、National Technical Report,30[1]pp.175-185(1984).
- 62) S.Kwashima,M.Nishida,I.Ueda, and H.Ouchi:"Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J. Am. Ceram.

Soc., 66[6] pp. 421-423 (1983).

- 63) 水谷敏昭、江上春利、“(Sr,Ca){(Li<sub>1/4</sub>Nb<sub>3/4</sub>)<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>}O<sub>3</sub>系誘電体材料”、チタン酸バリウム実用化研究会資料-137-896(昭和50).
- 64) 田村博、鴻池健弘、”SHF用 High Q 誘電体共振器材料”、窯業協会、第2回電子材料研究討論会予稿集 A-11, pp. 21 (1982).
- 65) 田村博、鴻池健弘、石川容平、”SHF 帯用誘電体共振器材料”、昭和58年度電子通信学会総合全国大会、(1983) 1-123.
- 66) K.Wakino, M.Murata and H.Tamura, ”Far Infrared Reflection Spectra of Ba(Zn,Ta)O<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Dielectric Resonator Material”, J. Am. Ceram. Soc., 69, pp. 34 (1986).
- 67) K.Wakino, D.A.Sagala and H.Tamura, ”Far Infrared Reflection. Spectra of Ba(Zn,Ta)O<sub>3</sub> - BaZrO<sub>3</sub> Dielectric Resonator Material”, Proc. 6th International Meeting on Ferroelectricity, Kobe, 1985; Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) Suppl. 24-2, pp. 1042.
- 68) 田村博、脇野喜久男、”マイクロ波用誘電材料”、固体物理、23, pp. 116 (1988).
- 69) H.Tamura, D.A.Sagala and K.Wakino, ”Lattice Vibration of Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Crystal with Ordered Perovskite Structure”, Jpn. J. Appl. Phys., 25, pp. 787 (1986).
- 70) H.Tamura, T.Konoke, Y.Sakabe, and K.Wakino: ”Improved High-Q Dielectric Resonator with Complex Perovskite Structure”, Com. Am. Ceram. Soc., pp. C-59 (1984).
- 71) 水野文夫、角岡勉、大矢寛二、板野久夫、”(Sr,Ba)[(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>),Zr]O<sub>3</sub> セラミックスのマイクロ波誘電特性”、61年度電気部品、材料研究会資料, CPM86-30, P35.
- 72) 水野文夫、竹内正、角岡勉、大矢寛二、板野久夫、”Sr(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Ni<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> マイクロ波誘電体材料”、窯業協会、電子材料部会、第4回電子材料研究討論会予稿集、昭和59年10月, pp. 30 (1984).
- 73) K.Sasazawa and N.Yamaoka, ”High-Q Dielectric Resonator Sintered at Low Firing Temperature”, Proc. 6th International Meeting on Ferroelectricity, Kobe, 1985; Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) Suppl. 24-2,



pp.1022.

- 74) M.Onoda, J.Kuwata, K.Kaneta, K.Toyama and S.Nomura, "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Sr(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Solid Solution Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., 21, pp.L1707(1982).
- 75) 藤本健次、遠藤一明、梶田公士、"Ba(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>系磁器の誘電特性"、昭和59年度電子通信学会総合全国大会、1-116.
- 76) 日向健裕、松本和順、市村博司、"BMT系材料のマイクロ波誘電特性"、電気部品、材料部会資料, CPM86-31, pp.41(1986).
- 77) S.Nomura, K.Toyama and K.Kaneta: "Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Temperature-Stable High Dielectric Constant and Low Microwave Loss", Jpn. J. Appl. Phys., 21, L624(1982).
- 78) 野村昭一郎、外山敬一郎、金田久美子: マイクロ波誘電体共振器用セラミクス、昭和57年度電子通信学会通信部門全国大会、1-29(1982).
- 79) S.Nomura, "Ceramics for Microwave Dielectric Resonator", Ferroelectrics, 49, pp.61-70(1983).
- 80) Nomura and K.Kaneta, "Ba(Mn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Ultra-Low Loss at Microwave Frequency", Jpn. J. Appl. Phys., 23, pp.507(1984).

#### 第4章 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系 セラミックスのマイクロ波における誘電特性

##### 4. 1 ホットプレスで作製した $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ セラミックスの誘電特性

###### 4. 1. 1 試料の作製

緻密なセラミックスを作製するために初めにホットプレス法で試料を作製した。

出発原料には試薬特級の  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、及び  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の粉末を用いた。原料を所定の成分比になるよう秤量した後、めのう石を入れたポリエチレンポット中で、純水を用いて24時間混合した。原料は約100gで純水の量は原料に対し200ccを入れた。混合したのち乾燥し、 $700\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で成形し空気中で仮焼した。仮焼温度は $1100^\circ\text{C}$ で8時間行った。仮焼したものを前述のポリエチレンポット中で、同じくめのう石、及び純水を用い20時間粉碎した。粉碎の後乾燥し7wt%の純水を添加し30メッシュのプラスチックの網で造粒した。造粒した後 $1000\text{Kg}/\text{cm}^2$ の圧力で直径28mm、厚み約15mmの大きさに成形した。ホットプレスにはSiCの型を用いた。SiCの型の内径は35mmφである。スペーサーとして80メッシュの $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。ホットプレスの型、及び試料を図4.1に示した。ホットプレスは空気中で行った。

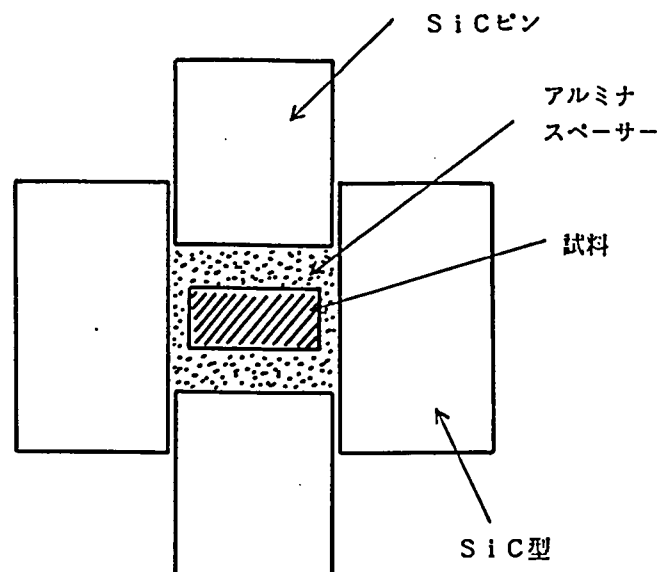


図4.1 ホットプレス型の断面図

圧力は200Kg/cm<sup>2</sup>とし2時間ホットプレスを行った。ホットプレス温度Ts[℃]は組成にしたがい次のように設定した。

$$T_s = 1300 + 100 \times (1 - x) \quad (4.1)$$

すなわち、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>では1400℃、Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>では1300℃である。

#### 4. 1. 2 混合粉末のDTA, TGA分析

前述の仮焼条件を決めるため出発原料の混合物の反応過程をDTA,とTGAを用いて分析した。Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>の場合について結果を図4.2に示した。Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>についてもほぼ同様の結果が得られる。昇温速度は10℃/min.とした。反応は出発原料から直接ペロブスカイト型のBa(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>またはBa(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>が生成される。TGAの重量変化の結果からは反応によるCO<sub>2</sub>の脱離は1000℃以下で終了している。図4.2では観察されないが、混合が不十分な場合にDTAの結果で1050℃にかすかに吸熱ピークが観測される。BaCO<sub>3</sub>の分解温度は1050℃である。わずかの未反応のBaCO<sub>3</sub>が1000℃をこえても残っているためと思われる。あま

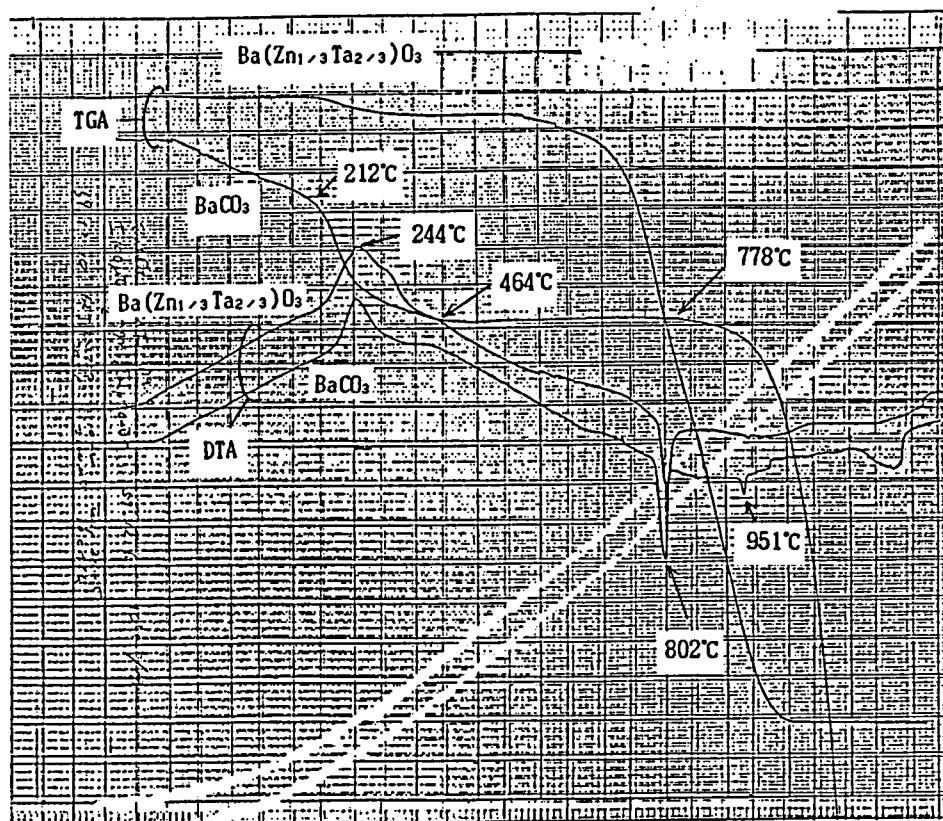


図4.2 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> の熱分析

り温度を高くすると粒成長したり、成分の蒸発がおこる可能性がある。したがって仮焼温度を1100℃とした。DTA,TGA分析の結果を見ると $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ と $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ とで反応温度や反応過程はほとんど差がないと思われる。

#### 4. 1. 3 粉末X線回折

ホットプレスした試料を乳鉢で粉砕して粉末X線回折により結晶性を解析した。

$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ と $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ は1964年にGalassoによって初めて合成され、その結晶構造が調べられた<sup>1-5)</sup>。 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ はBサイトのZnとTaが1:2に秩序配列する複合ペロブスカイト型化合物であり六方晶となり、 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ はZnとNb秩序配列しない複合ペロブスカイト型化合物で立方晶である。 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ は1976年にJacobsonによって中性子線回折により詳細な結晶構造の解析が行われた<sup>6)</sup>。図4.3に $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の結晶構造の模型を示す。単

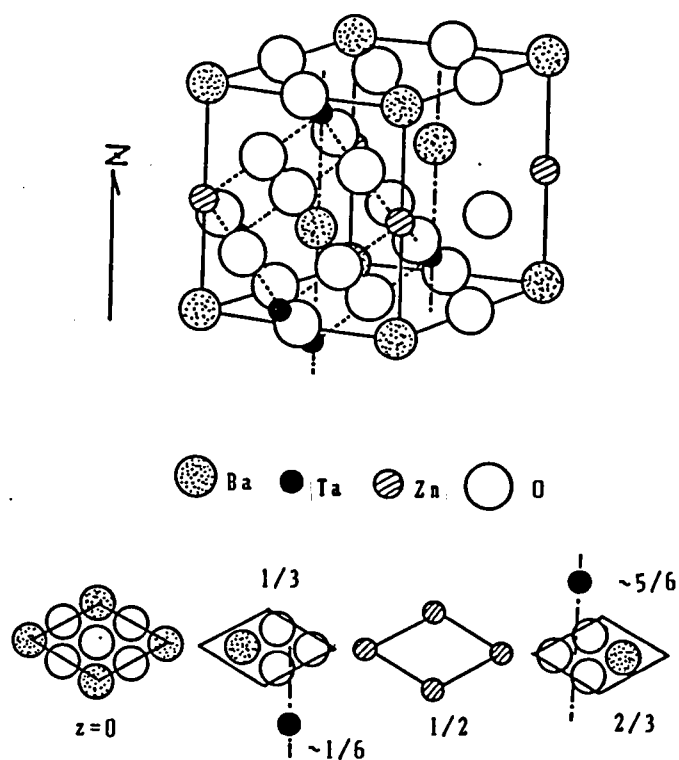


図4.3  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  の結晶構造

純なペロブスカイト構造は  $\langle 111 \rangle$  方向に垂直な方向に原子が層状に配列している。Aサイトの原子は酸素と同一面上にのるが Bサイトの原子は独自の面を作る。Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>では、Bサイトの面に1:2の周期でZnだけの面とTaだけの面が形成される。そのため面に平行な方向に格子が大きくなり、面に垂直な方向に格子が小さくなる。この格子の歪みの大きさは六方晶としたときのc軸とa軸の格子定数のc/aの $(3/2)^{1/2}$ からのずれで評価できる。歪みがおこっていないときに、c/aは正確に $(3/2)^{1/2}$ に等しくなる。本研究におけるホットプレス法による作製では、ZnとTaの秩序配列による超格子の反射は観測されたが c/aの $(3/2)^{1/2}$ からのずれは観測できなかった。固溶量(x)による基本結晶の格子定数の違いをみるために超格子による反射は無視し立方晶として指数付けした。超格子による反射は(211)が最強である。格子定数と(211)反射の強度のx依存性を図4.4に示した<sup>10)</sup>。全固溶域にわたって格子の大きさに変化は認められなかった。また x = 0.6 まではBサイト原子の規則配列による超格子反射が観察された。

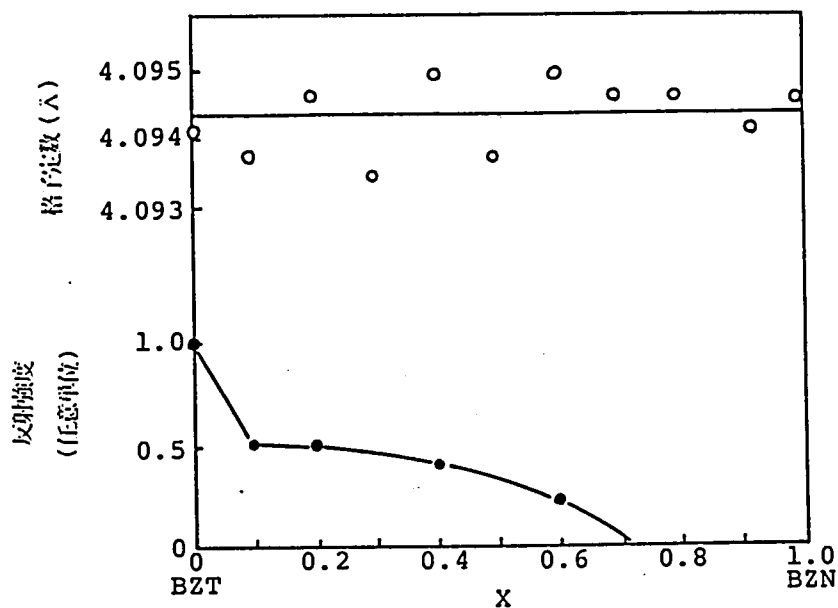


図4.4  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系  
セラミックスの格子定数と超格子反射強度のx依存性

#### 4. 1. 4 密度と熱膨張係数

X線回折から求めた格子定数より理論密度を計算すると $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ が $7.920 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ が $6.507 \text{ g/cm}^3$ となる。図4.5 に理論密度と実測値を示した。測定はアルキメデス法により行った。すべて99.5%以上の緻密な磁器になっているのがわかる。ホットプレスした試料から長さ20mmの角棒を切り出し熱膨張係数 $\alpha_l$ を測定した。測定温度範囲は20~300℃である。この温度範囲では熱膨張は温度に対しほぼ直線的に変化する。xを変えたときの $\alpha_l$ の値を図4.6 に示した<sup>10)</sup>。 $\alpha_l$ はxが大きくなるにしたがって増加する。

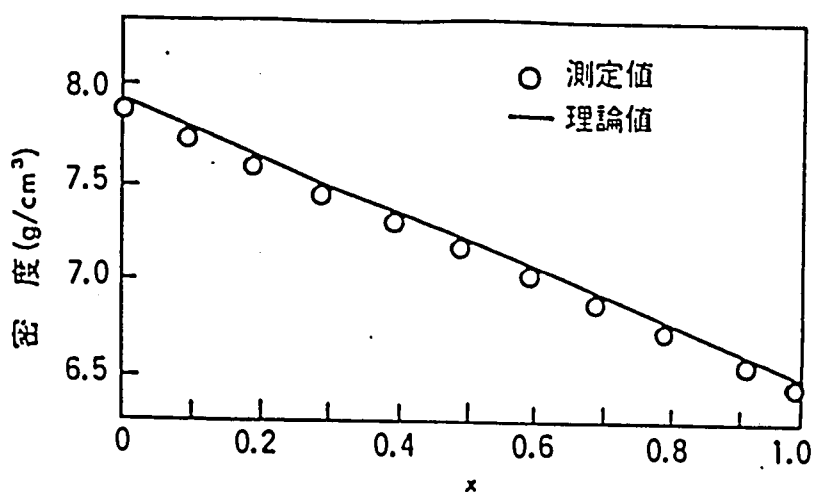


図4.5  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系セラミックスの密度のx 依存性

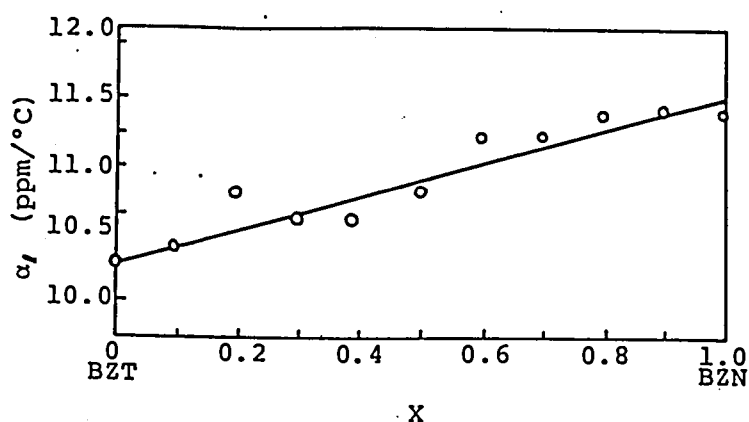


図4.6  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系セラミックスの線熱膨張係数のx 依存性

#### 4. 1. 5 誘電特性

マイクロ波における誘電率は2章で述べた誘電体共振器法で測定した。誘電率の測定には密着法を用いた。共振周波数はほぼ11.5GHzである。Q値の測定は試料を短絡終端した導波管の中に入れて測定した。放射損失と導波管上の導電損失はないとし

$$\tan \delta = 1/Q \quad (4.2)$$

として求めた。測定部の導波管の寸法は20 x 20mmとした。密着法での測定と比較してほぼ同等の結果を得た。試料の直径は5.5mmとし厚みを調整して共振周波数が11.5GHzとなるように設定した。試料の支持は石英の細い棒で支え、瞬間接着剤で固定した。単に機械的に固定した場合と比較したが、接着材の影響はないと思われる。共振周波数の温度変化率の測定は導波管中の試料の共振周波数の温度変化から求めた。誤差は読み取り精度と再現性から考えて $\pm 0.5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 程度と考えられる。測定結果を図4.7に示した。 $\tau_f$ は $x=0$ のとき0で $x$ が大きくなるにつれて

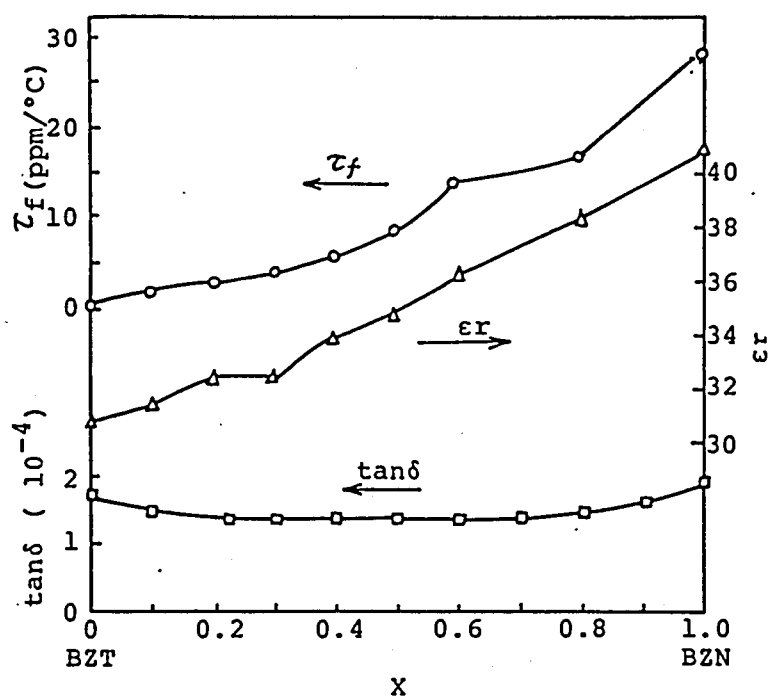


図4.7  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  系セラミックスの $\epsilon_r$ 、 $\tau_f$ 、 $\tan \delta$ の $x$ 依存性

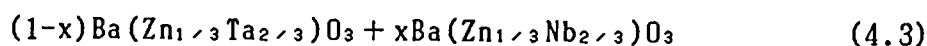
増加し、 $x = 1$  で  $28\text{ppm}/^\circ\text{C}$  であった。誘電率は  $x$  の増加にともない単調に増加する。 $x = 0$  のとき 31 で  $x = 1$  のとき 41 であった。 $\tan\delta$  は  $x = 0$  のとき  $1.7 \times 10^{-4}$  ( $Q = 6000$ )、 $x = 1$  のとき  $2.0 \times 10^{-4}$  ( $Q = 5000$ )、 $0.2 < x < 0.7$  の範囲では  $1.4 \times 10^{-4}$  ( $Q = 7000$ ) であった。酸素雰囲気中でホットプレスしたが  $\tan\delta$  は空气中で焼成したものとほぼ同じ値であった。

#### 4. 2 普通焼成により作製したセラミックスの特性<sup>11-15)</sup>

##### 4. 2. 1 実験条件

焼成条件以外はホットプレスと同じ条件で作製した。焼成は成形した試料を白金板の上に置き、マグネシア磁器の中に入れ空气中で最高  $1650^\circ\text{C}$  の温度までの範囲で行った。焼成時間は 2 時間とした。普通焼成の場合磁器を緻密化するためには、 $1400^\circ\text{C}$  以上の温度で焼成する必要がある、 $\text{ZnO}$  の蒸発により表面に異相が生成する。したがって測定は表面を研磨した後行った。

組成は次式



において、 $x$  を 0、0.25、及び 0.8 とした。

##### 4. 2. 2 焼成温度と特性

$x = 0$ 、すなわち  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  について焼成温度を  $1350^\circ\text{C}$  から  $1650^\circ\text{C}$  の範囲に変化させたときの  $Q$  値、粒径および密度を図 4.8 に示した。粒径は図 4.8 からわかるように、 $1600^\circ\text{C}$  までほとんど変わらず、 $1650^\circ\text{C}$  で急激に粒成長し同時に密度が著しく低下した。 $1300^\circ\text{C}$  以下では全く焼結しなかった。 $1350^\circ\text{C}$  から  $1550^\circ\text{C}$  の範囲で焼成温度の上昇とともに密度は増加し  $1600^\circ\text{C}$  で減少し始め、前述の異常粒成長により大きく低下した。一方  $Q$  値は  $1450^\circ\text{C}$  までは焼成温度の上昇とともに大きくなり  $1450^\circ\text{C}$  から  $1600^\circ\text{C}$  の範囲ではほとんど変化せず 9000 以上の  $Q$  値を有している。また  $1650^\circ\text{C}$  で異常粒成長し大きく密度が低下したのかかわらず  $Q$  値は逆に増加した。 $x = 0.25$  と  $0.8$  については焼成温度に関し系統的な実験はできなかったが、 $x = 0$  の場合と同様に  $1450^\circ\text{C}$  から  $1600^\circ\text{C}$  の範囲で  $Q$  値の最高値を示した。得られた磁器の特性を表 4.1 に示した。焼成温度は  $x = 0$  と  $0.25$  のときは  $1500^\circ\text{C}$  で  $x = 0.8$  のときは  $1450^\circ\text{C}$  である。 $Q$  値はホットプレスのときの値に比べ普通焼成においては約 50% 改善されているのがわかる。誘電率はホットプレスにより



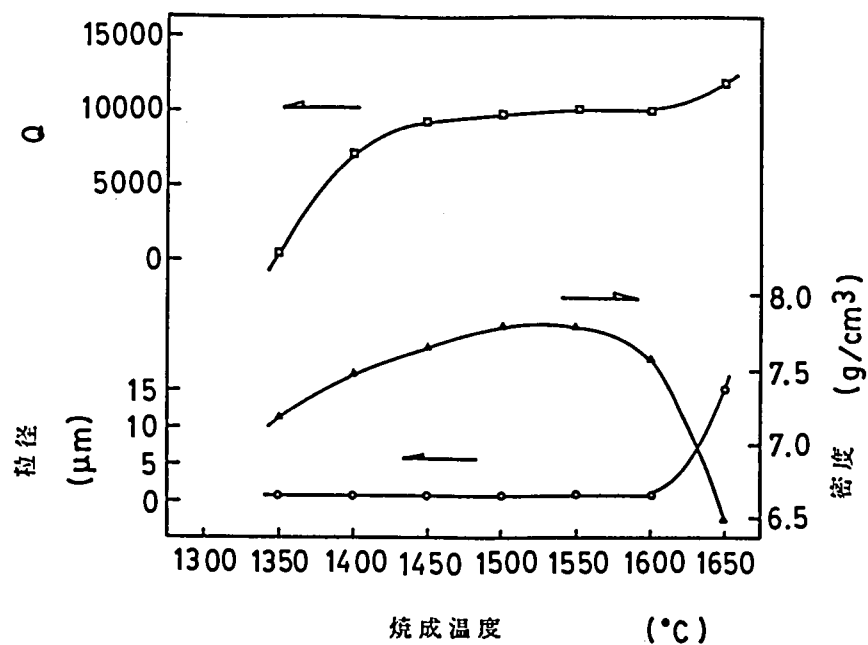


図4.8 Q, 粒径、密度の焼成温度依存性  
焼成時間は2 時間

表4.1 普通焼成した磁器の誘電特性 ( $f_0 = 12 \text{ GHz}$ )

特 性	x = 0	0.25	0.80
$\epsilon_r$	29.7	31.8	37.1
Q	9200	9400	9600
$\tau_f$ (ppm/°C)	0	3.5	14
密 度 (g/cm³)	7.68	7.31	6.69

作製した磁器に比較すると小さくなっている。普通焼成した磁器はホットプレスした磁器に比べ空孔が多いため密度が低くなっているためと思われる。 $\rho_{th}$ をX線回折から求めた理論密度、 $\rho$ を実測の密度としたとき、空孔率 [%] を

$$p = [(\rho_{th} - \rho) / \rho_{th}] \times 100 \quad (4.4)$$

で定義する。 $x=0$  の磁器について得られた全ての試料の空孔率と誘電率の関係を図4.9 に示した。誘電体の中に誘電率の異なる物質が分散しているとき、みかけの誘電率 $k'$ はマクスウェルにより次の式で与えられる<sup>16)</sup>。

$$k' = [v_m k'_m \{(2/3) + k_d / (3k'_m)\} + v_d k'_d] / [v_m \{(2/3) + k'_d / (3k'_m)\} + v_d] \quad (4.5)$$

ここで $k_m$ はマトリックスとなる誘電体の誘電率、 $k_d$ は分散している物質の誘電率、 $v_m$ と $v_d$ はそれぞれの体積分率である。計算結果を図4.9 中に実線で示した。誘電体の誘電率としてホットプレスで作製した試料の誘電率を用いた。実測値が計算値に良く一致しているのがわかる。

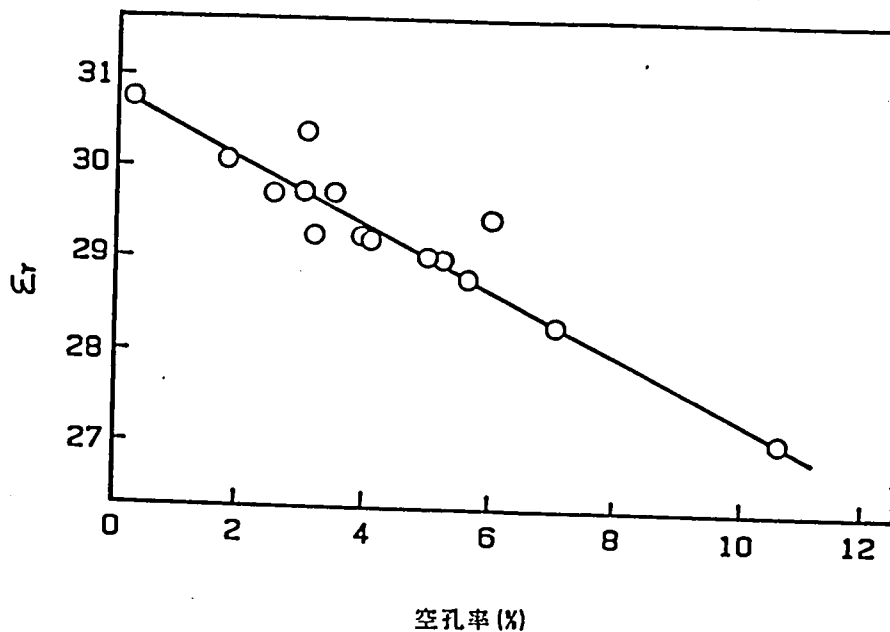


図4.9 誘電率と空孔率の関係

$x$  が小さい領域、すなわち  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  に近い組成を普通焼成したときの共振周波数の温度係数の  $x$  に対する変化を図4.11に示した。ホットプレスした磁器の特性で示したように全体の傾向としては  $x$  が大きくなるにしたがって共振周波数の温度係数も大きくなるが、図4.11からわかるように、 $x$  が小さい領域では  $x$  の増加とともに  $\tau_f$  は単調に増加するのではなく、一度負の方に変化する。 $x = 0.03$  のとき負で最高値となり  $\tau_f = -1.3\text{ppm}/^\circ\text{C}$  である。

#### 4. 2. 3 長時間焼成による低誘電損失化

普通焼成において長時間焼成を試みた。組成は  $x = 0$ ，すなわち  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  について行った。焼成温度は  $1350^\circ\text{C}$  に固定し、焼成時間は最高120時間まで行った。図4.10に焼成時間に対する  $Q$  の変化及び粒径、密度を示した。 $Q$  値は焼成時間とともに大きくなり120 時間では15000に達した。

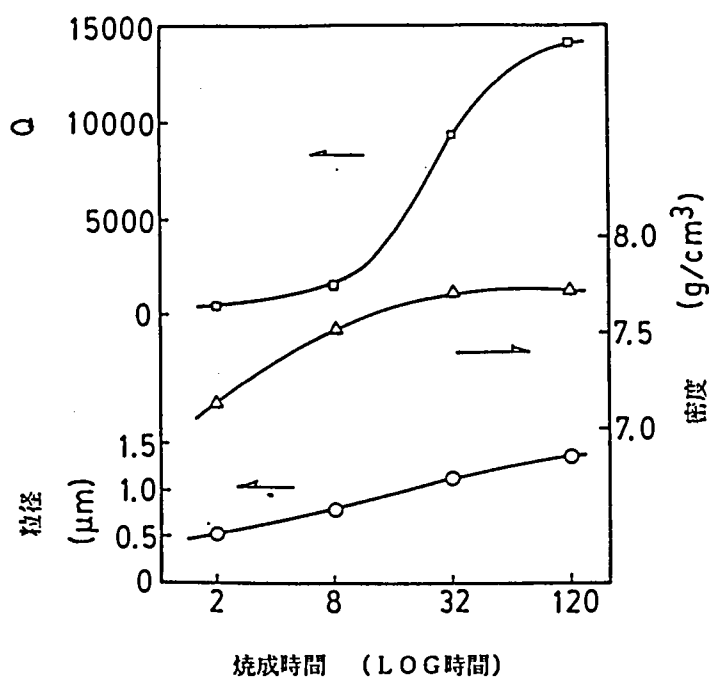


図4.10  $Q$ 、粒径、密度の焼成時間依存性

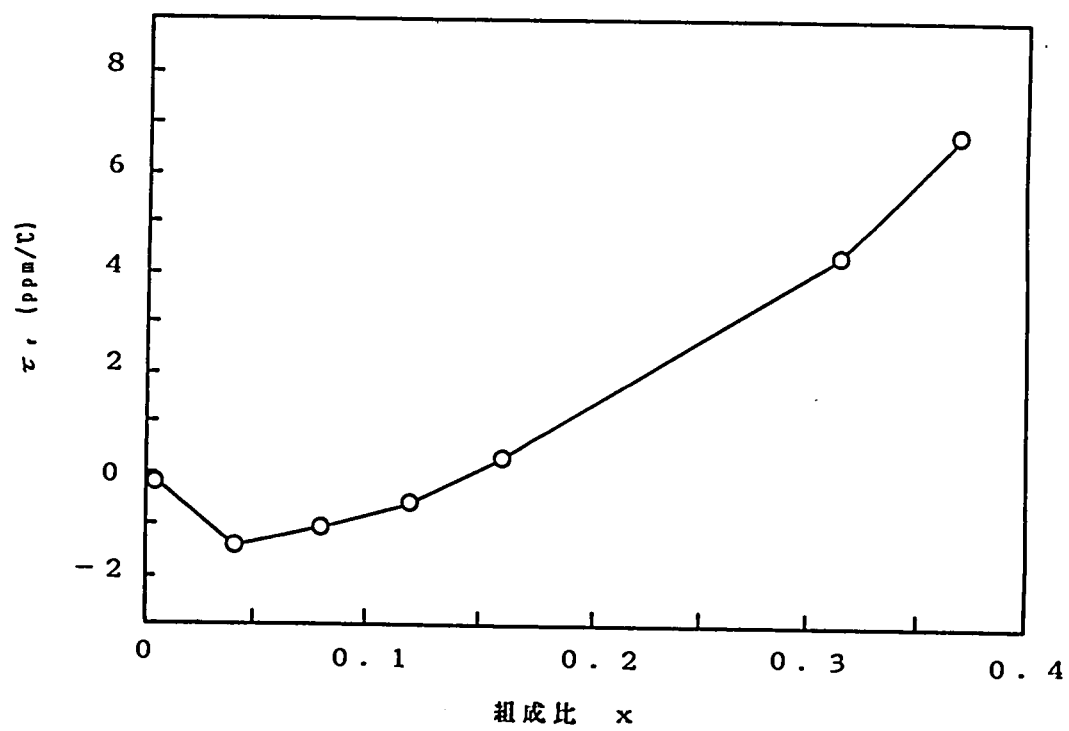


図4.11  $\tau_1$  の組成比依存性

#### 4. 2. 4 X線回折

BサイトのZn-Taの秩序配列によるX線回折の超格子反射の相対強度と焼成時間の関係を図4.12に示した。焼成時間2時間から8時間のあいだで反射強度は著しく増加し、8から32時間のあいだでは徐々に増加している。32時間でほぼ飽和し120時間にしてもわずかに増加が認められる程度である。一方、反射強度の回折図形の焼成時間に対する変化の様子を図4.13に示した。焼成時間2時間の場合は(422)と(226)反射は分離していない。Zn-Taの規則配列化による格子の歪みは起こっていないことを示している。32時間で(422)と(226)の反射の分離が観察され、120時間焼成で分離はさらに明瞭になる。長時間焼成した磁器の粉末X線回折による結晶の格子定数の測定結果を表4.2に示した。図4.14に1350℃で120時間焼成した磁器の粉末X線回折図形を示した。

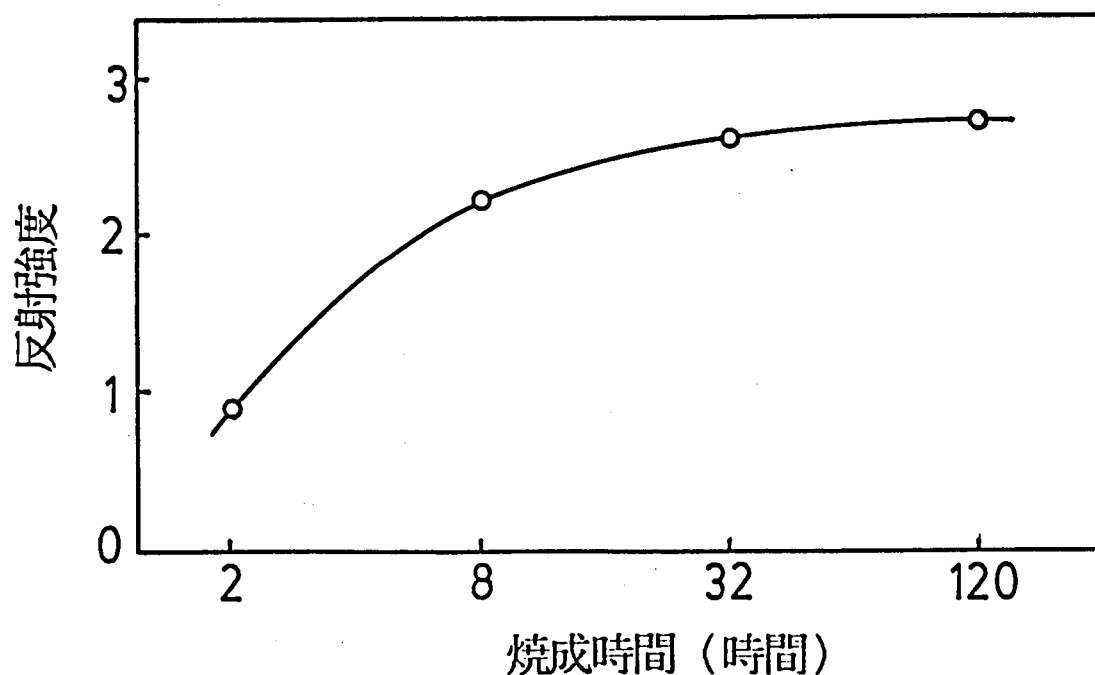


図4.12 超格子反射強度の焼成時間依存性

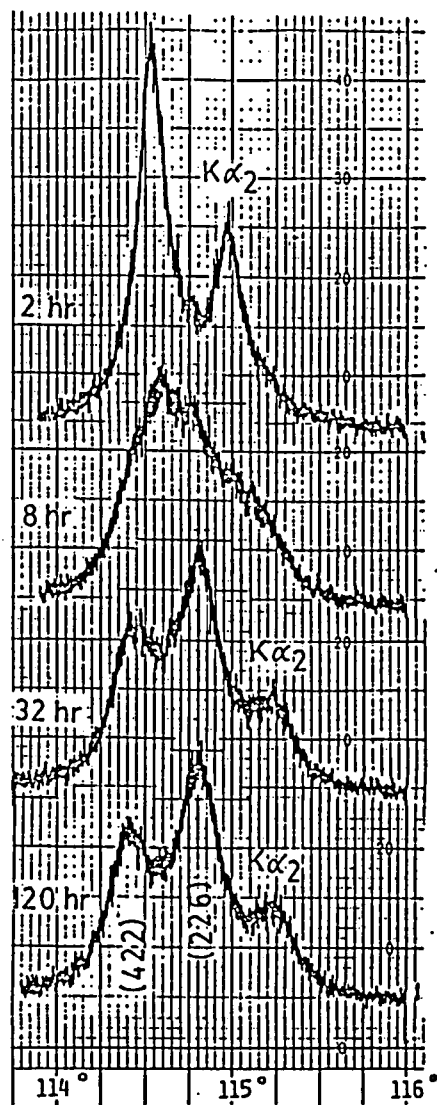


図4.13 (422)、(226) 反射図形の焼成時間依存性

表4.2 Ba (Zn<sub>1/3</sub> Ta<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub> 磁器の格子定数

焼成温度 (℃)	焼成時間 (時)	格子定数 (×10 <sup>-10</sup> m)		
		a	c	c/a
1350	120	5.779	7.108	1.230
1350	2	5.790	7.091	1.225*
1550	2	5.787	7.088	1.225*
1650	2	5.791	7.093	1.225*

\* c/a = (3/2)<sup>1/2</sup> ; 格子歪み無し

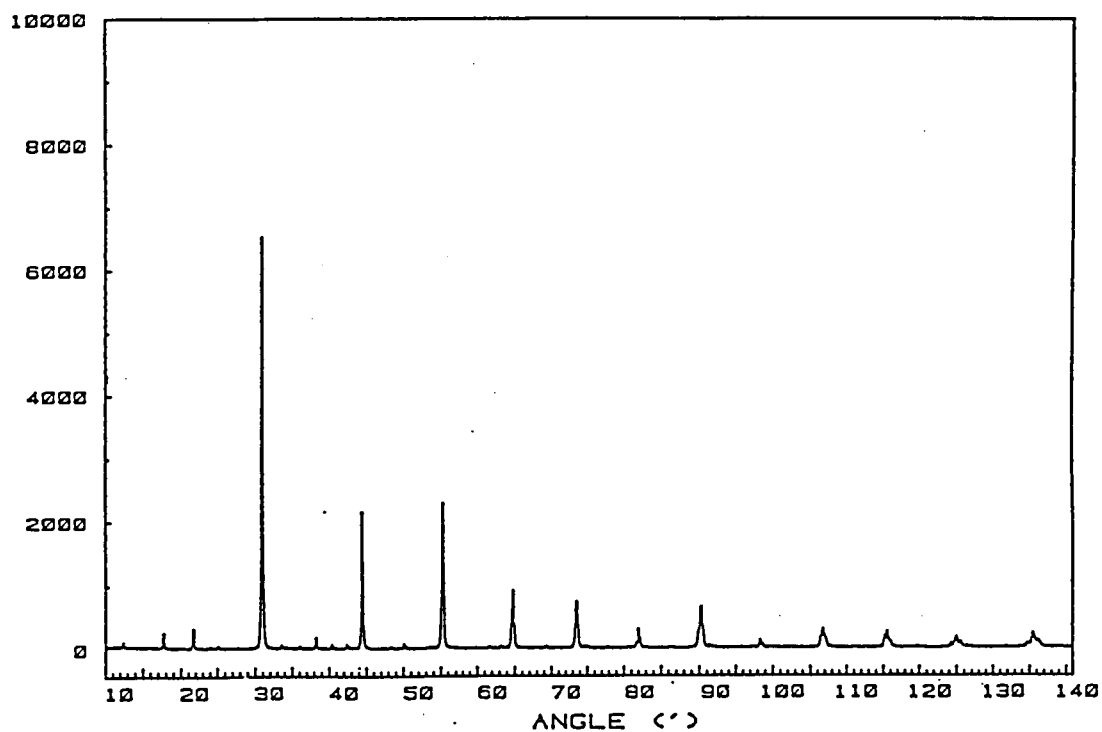


図4.14 1350℃, 120 時間焼成したBa (Zn<sub>1/3</sub> Ta<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>  
セラミックスの粉末X線回折図形

#### 4. 3 誘電損失に対する考察

磁器における誘電損失は

1) 粒子内部の結晶 (バルク)

2) 粒界、空孔、析出物など副次的なものによる効果

にわけて考えることができる。さらにバルクそのものの誘電損失も

1) 格子振動固有の損失。すなわち、格子振動の非線形性によるもの、

2) 不純物、格子欠陥など外因的要因によるもの、

からなる。

##### 4. 3. 1 空孔の効果

本研究において、はじめ空孔の影響を無くするためにホットプレスにより磁器を作製し緻密な磁器を得た。しかし、普通焼成した空孔の多い磁器においてさらに、低損失の磁器を得ることができた。また図4.8 からわかるように、普通焼成において1650℃で異常粒成長し急激に密度が小さくなってもQ値はかえって改善されている。このことから空孔の誘電損失に及ぼす影響は小さいと思われる。

##### 4. 3. 2 粒界の効果

Rupprechtらは $\text{SrTiO}_3$ 磁器のマイクロ波における誘電損失の研究において粒径の小さい磁器ほど誘電損失が大きくなることから磁器における粒界の誘電損失が大きいことを示した。 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の120時間焼成した磁器において誘電損失は大幅に小さくなる事を示したが、粒径は32時間焼成に比べわずかに大きくなっているにすぎない。また、1650℃で2時間焼成した磁器で異常粒成長により粒径が $15\mu\text{m}$ と通常この系の磁器に比べ5倍程度大きくなっているが、1350℃で120時間焼成した磁器 (粒径が $2\sim 3\mu\text{m}$ ) に比べQ値は逆に低い。このことからQ値が15000程度では誘電損失に対する粒界の影響は小さいと思われる。

##### 4. 3. 3 結晶構造の変化とQ

Qの変化に対し最も相関があるのはX線回折図形の変化である。 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ は前述したようにZnとTaが1:2に規則配列し六方晶のとき完全な結晶構造となる。1100℃、2時間仮焼した段階ではペロブスカイト構造は形成されているがZn-Ta規則配列による超格子反射は観察されない。図4.12に示したように焼成



時間が長くなるとともに超格子反射は強くなり Zn-Ta の規則配列が進んでいくことがわかる。8 時間の焼成で 120 時間焼成における反射強度の約 80% の強度に達する。一方、図 4.13 に示すように Zn-Ta 規則配列にともなう格子の歪みをあらわす  $c/a$  の  $(3/2)^{1/2}$  からのずれに対応する (422) と (226) 反射の分離は 8 時間では明瞭ではない。図 4.12 において焼成時間 8 時間と 32 時間で反射強度は約 20% 程度の変化であるが、図 4.13 において (422) と (226) 反射の分離は明瞭になる。32 時間で反射強度はほぼ飽和し 120 時間焼成しても強度はほとんど変化しない。しかし (422) と (226) 分離はさらに明瞭になる。この X 線回折図形の変化から結晶の完全化が下記の過程で起きることがわかる。

- 1) Zn と Ta が B サイトに不規則に配列した立方晶のペロブスカイト構造の形成
- 2) Zn と Ta の規則配列化、しかし規則配列化にともなう格子の変形は起きていない

### 3) Zn と Ta 規則配列による格子の変形

即ち、Zn と Ta の規則配列は局所的に起こり、初期は規則配列の領域は小さい。したがって、全体平均として規則配列していてもその個々の領域が小さいため、格子が歪むに至らない。焼成時間とともに個々の規則配列した領域が成長し最後に格子歪みが起きる。図 4.15 に模式的に規則配列と格子歪みの関係を示した。

1350℃ においてこの結晶構造の完全化の度合と  $Q$  が改善される時間に対する依存性が一致している。

従って  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  の誘電損失に対して結晶構造の不完全性がもっとも影響があると思われる。 $Q$  が 15000 程度の高い  $Q$  を有する磁器は常に X 線回折で  $c/a$  が  $(3/2)^{1/2}$  からずれ、Zn-Ta 規則配列が起きていることが観察される。しかし組成比ずれの実験や ZnO 雰囲気中での焼成の実

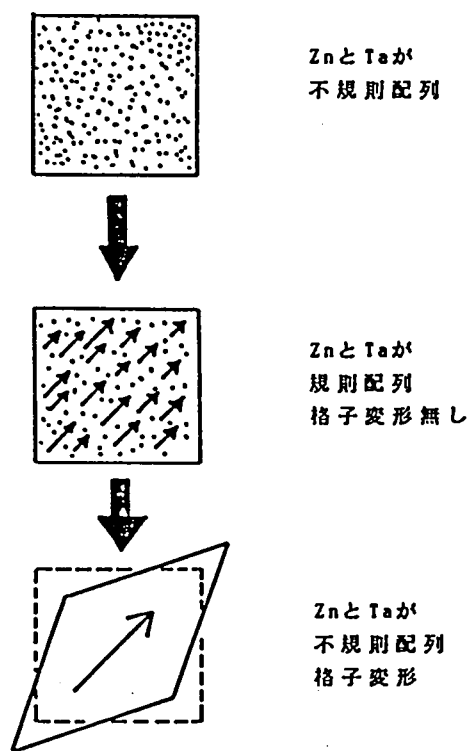


図 4.15 Zn と Ta の規則配列化と結晶構造変化の模式図

験結果ではZn-Ta規則配列と格子歪が起こっていてもQが低いことがありうる。Zn-Taの規則配列状態だけでなく、他の欠陥がQに影響を与えていると考えられる。

#### 4. 4 Ba (Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>) O<sub>3</sub>の焼結過程

##### 4. 4. 1 試料の作製

誘電特性を調べた場合と同じく出発原料にBaCO<sub>3</sub>、ZnO、及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いたが、混合用めのうには混合状態と、SiO<sub>2</sub>の混入量の再現性を得るために15mmφの球形のものを用いた。球形の玉石を使い通常の回転をさせると玉石が同じ位置に停滞し混合の効果が悪くなるので、600ccのポリボット容器をさらに大きい容器に入れポリボットが立て向きに回転するようにした。混合は20時間行い、1100℃で2時間仮焼し混合と同じ方法で20時間粉碎した。成形圧力は800Kg/cm<sup>2</sup>、成形寸法は8mmφで重量は一個約1gとした。試料は一個ずつ白金板の上に置き、マグネシアの磁製容器の中に入れて焼成した。焼結の途中の状態を観察するために、1)1300℃、15分、2)1400℃、15分、3)1500℃、15分、4)1500℃、1時間、5)1500℃、8時間、6)1500℃、66時間の各種の焼成条件で試料を作製した。昇温及び降温速度は400℃/hとした。焼成のダイアグラムを図4.18に示した。焼成した各試料の破断面をSEMにより観察した。試料表面はEPMAにより組成分析し、焼成中にZnOの蒸発により試料表面の組成がどのように変化したかを調べた。また表面生成物をX線解析で調べた。

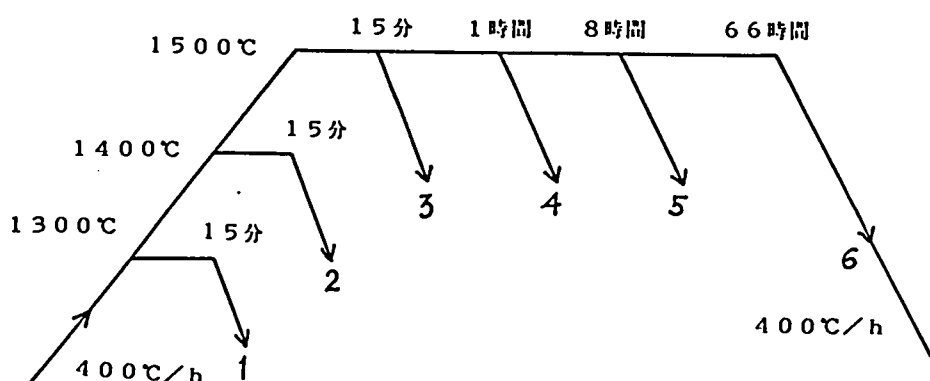


図4.18 焼成のダイアグラム

#### 4. 4. 2 外観

表面のZnOの蒸発のため試料の内部と外部は焼結状態が異なり、外観は歪んだ形状を有している。1300℃、15分では外観は成形体とおぼ同じで焼結は起こっていない。1400℃、15分の試料の断面の形状を図4.19に示した。図から分かるように中央から下部は収縮しているが、上部特に周辺部は収縮率が低い。外観及び収縮率を表4.3に示した。収縮は一様でないので中央部の直径から求めた。表4.3から分かるように、1300℃、15分の段階で中央部より下はほぼ収縮の最終的な値に達している。上部及び周辺部が、1500℃、66時間に至るまでの間徐々に変化していることを示している。破断面の状態も焼成条件で異なる。破断面は焼結が進み一度光沢を持つが1500℃、66時間焼成では破断面に光沢が無くなる。セラミックスを破断したとき、粒界破壊が起きていることを示している。

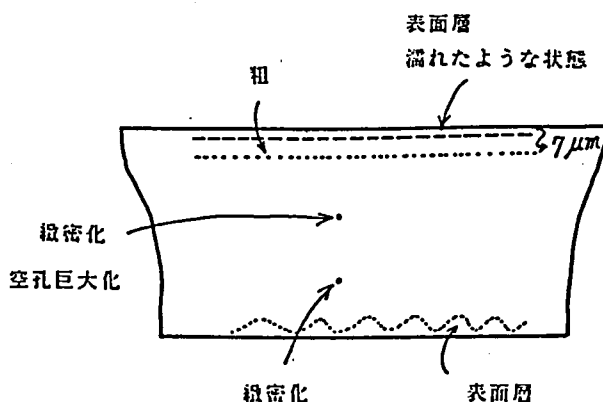


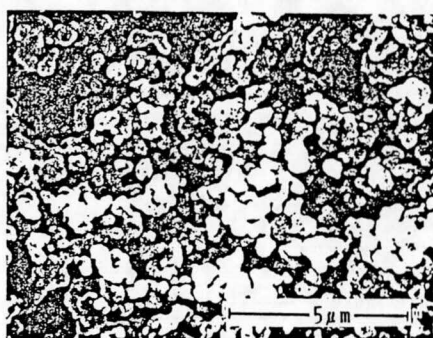
図4.19 1400℃、15分焼成したセラミックスの断面の微構造の場所依存性

表4.3 焼成体の外観と収縮率

試料番号	外観	収縮率
1	白	~18%
2	白	18
3	白	18
4	淡黄色、上面外側白	18
5	淡黄色、上エッジ白	18
6	淡黄色	18

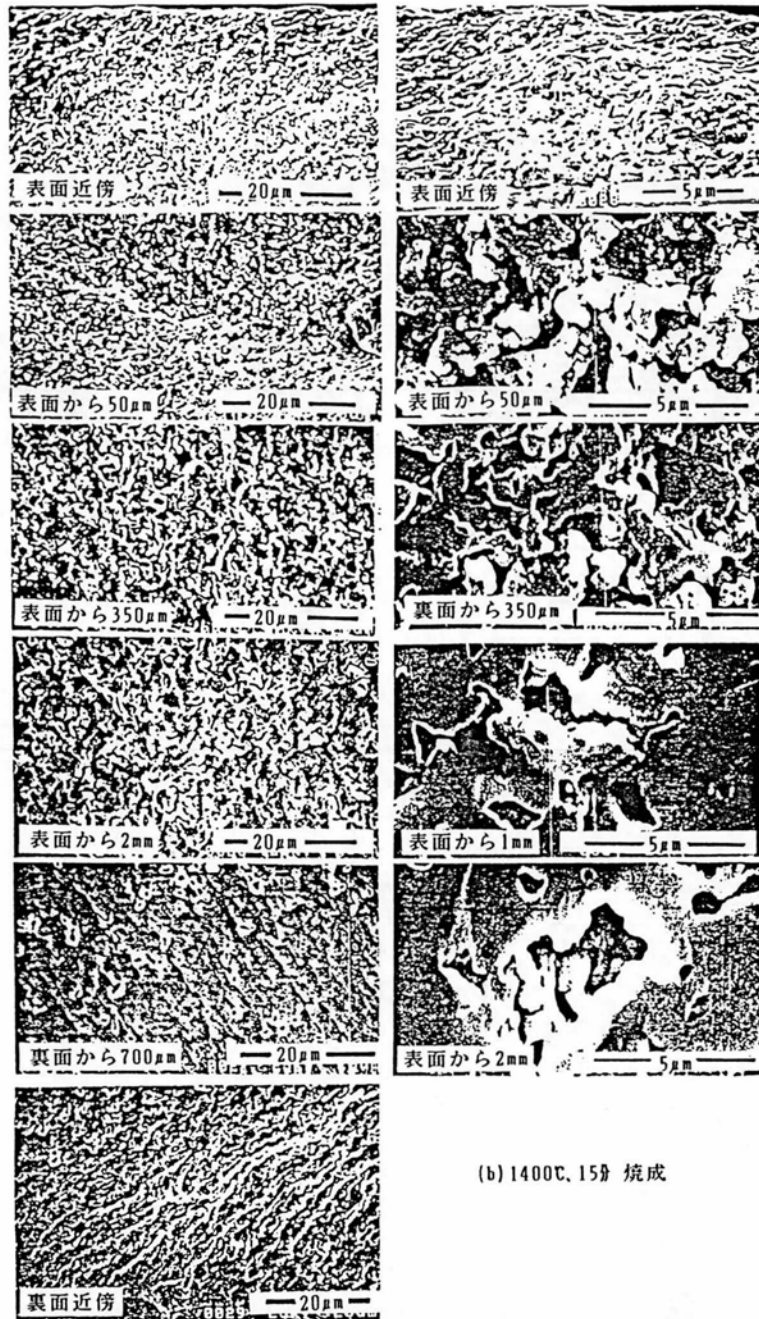
#### 4. 4. 3 SEM観察

各焼成条件で作製した試料の破断面のSEM写真を写真4.1に示した。1400℃、15分の試料の破断面の写真から分かるように内部は焼結が早期に進み表面に近い程焼結が遅れた状態になっている。逆に表面部分濡れたような状態で組織が不明瞭になっている。図4.19に内部の緻密化の過程の違いを模式的に示した。1500℃、15分の試料では内部の緻密化はさらに進み、表面部分は異相が形成されたことが明瞭になる。内部に比べ粒径の大きい板状の粒子が成長し、大きな空孔ができています。表面相のすぐ内側の部分は粒子の表面が濡れたようになっている、各粒子



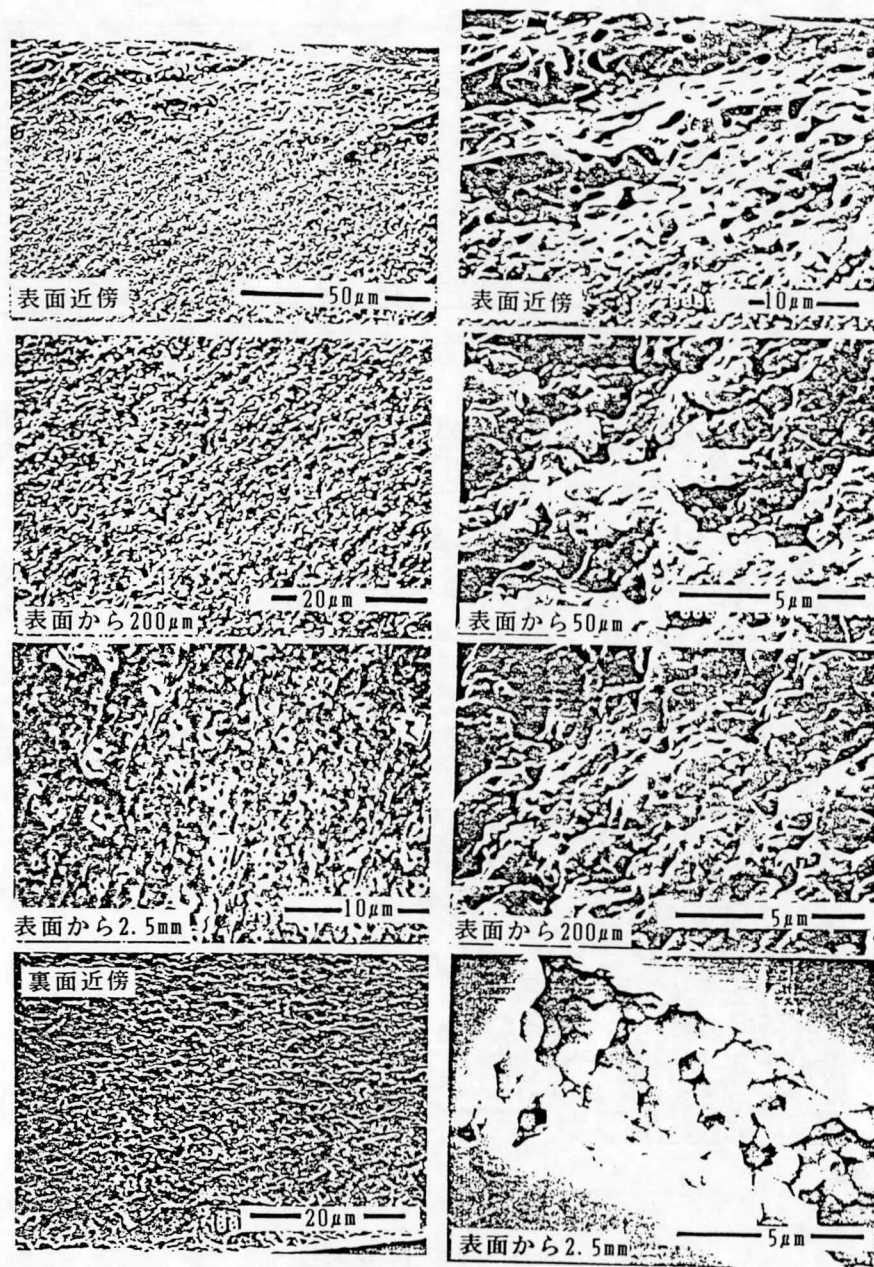
(a) 1300℃、15分 焼成

写真4.1 焼成温度と時間を変えて作製した  
 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  の破断面の  
 SEM写真



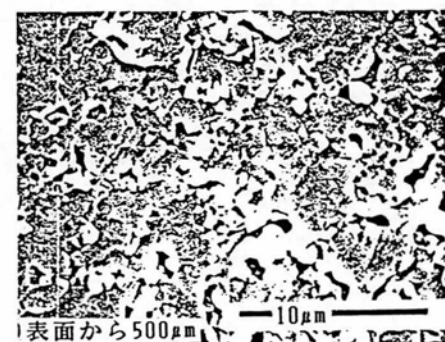
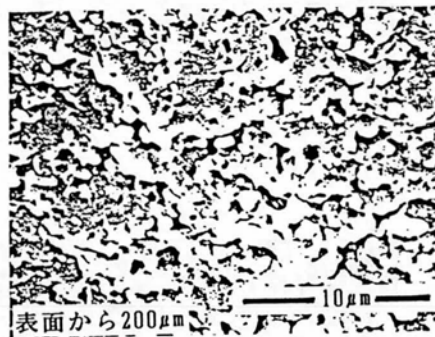
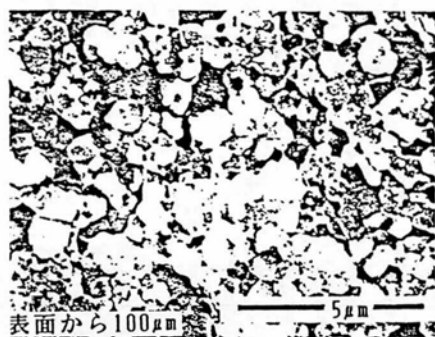
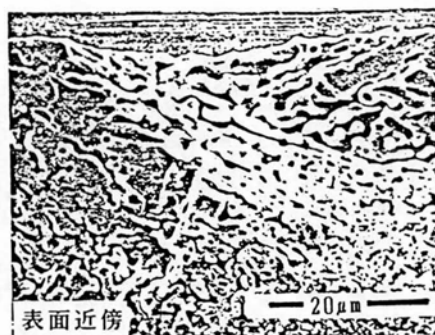
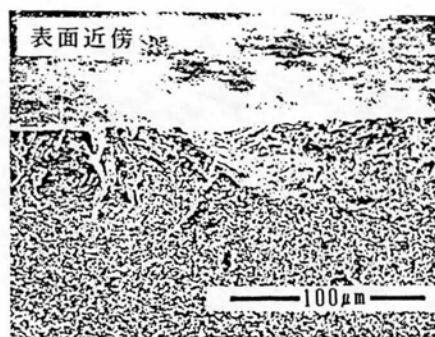
(b) 1400℃, 15分 焼成

写真4.1の続き



(c) 1500°C, 15分 焼成

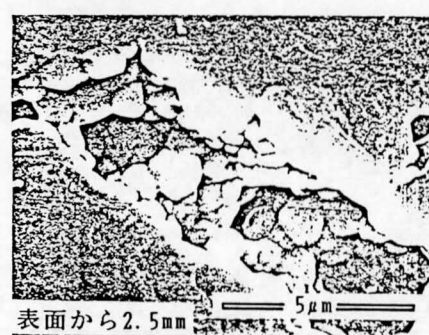
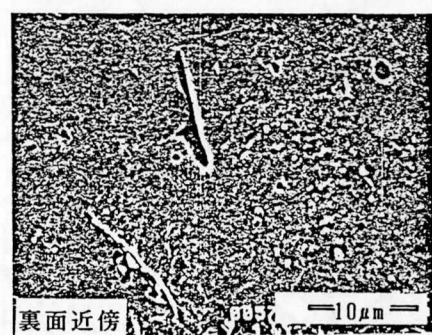
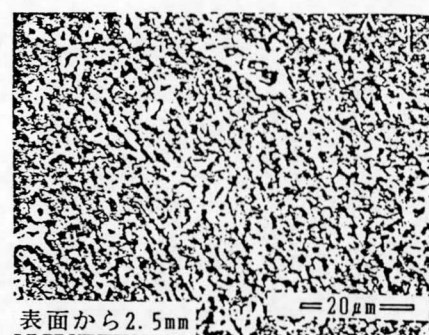
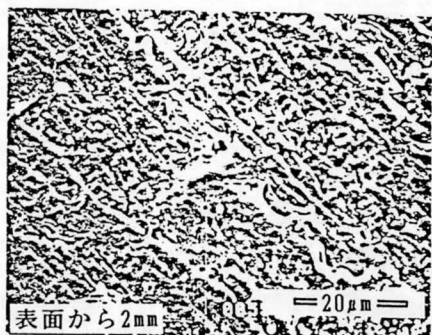
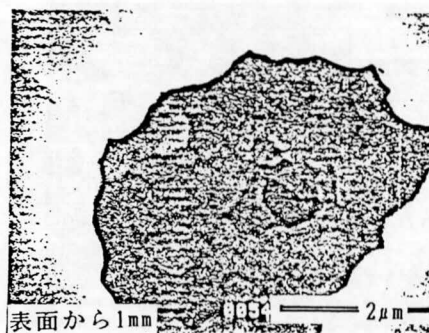
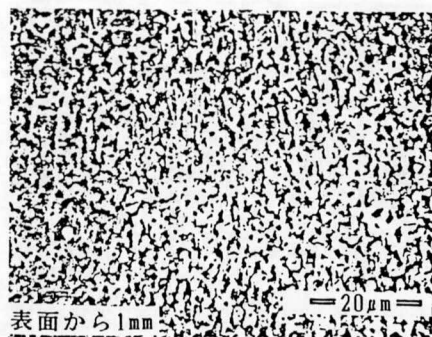
写真4.1の続き



(d-1) 1500℃, 1h 焼成

写真4.1の続き

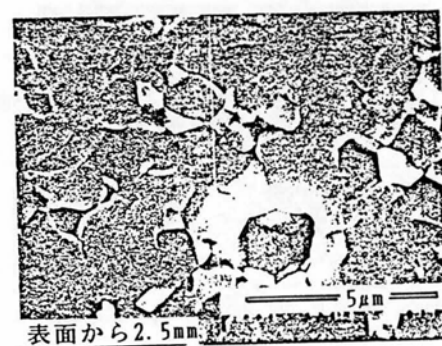
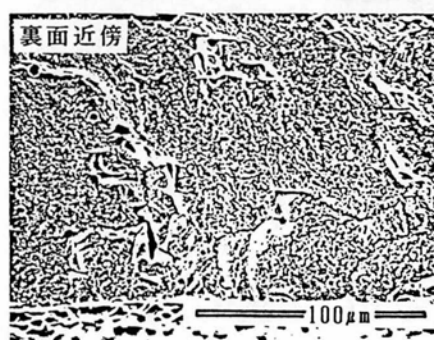
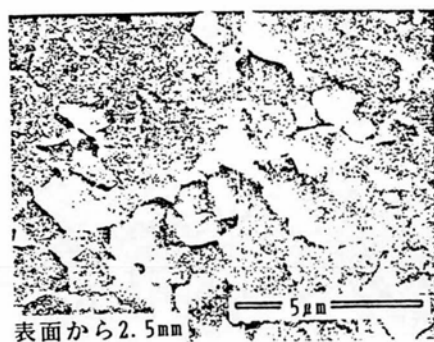
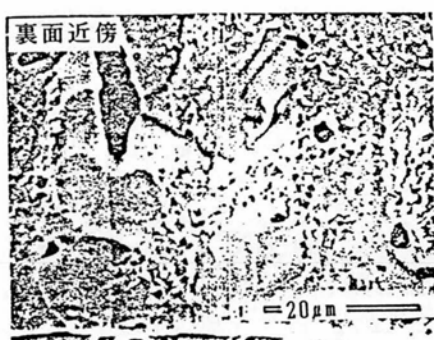
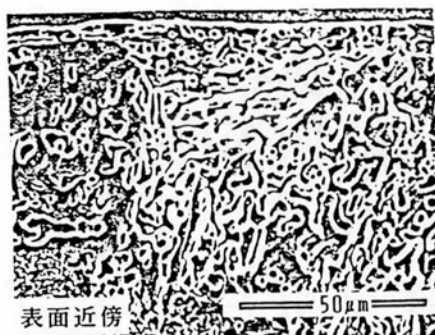
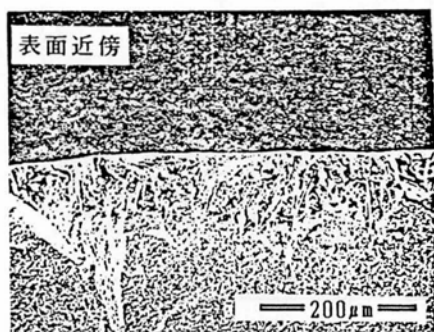




(d-2) 1500℃, 1h 焼成

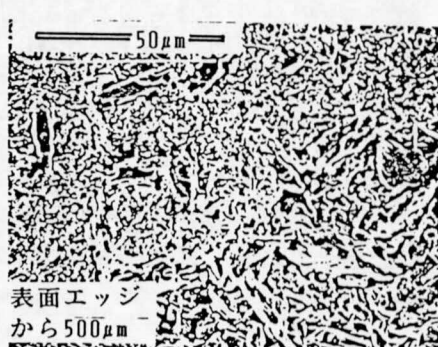
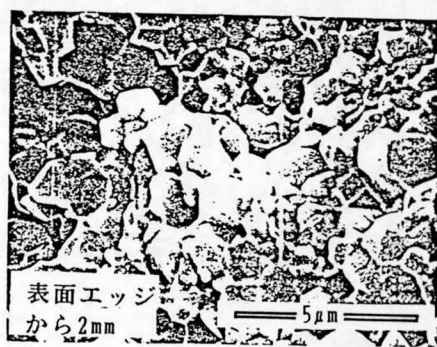
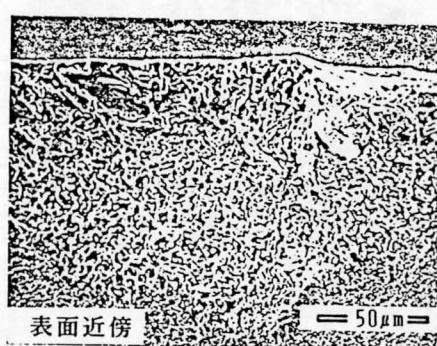
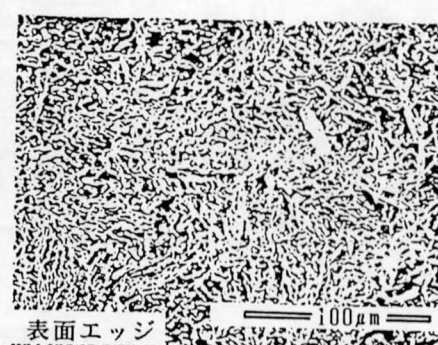
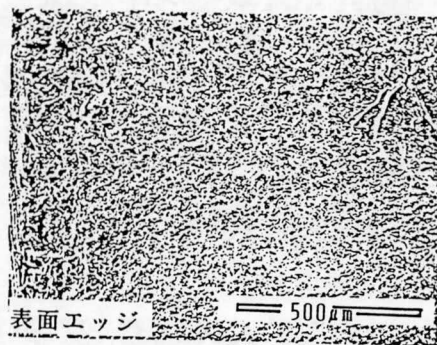
写真4.1の続き





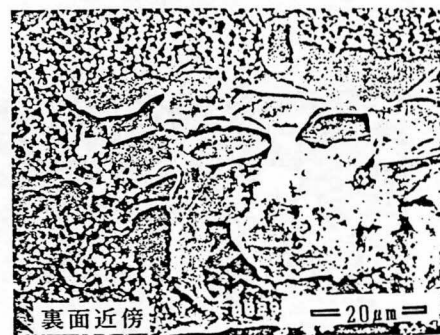
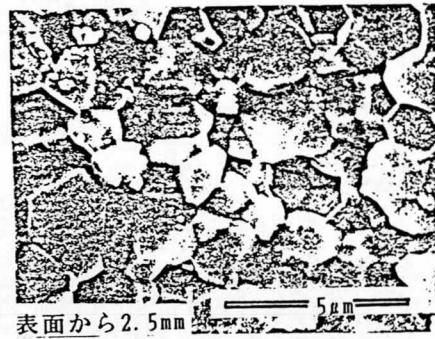
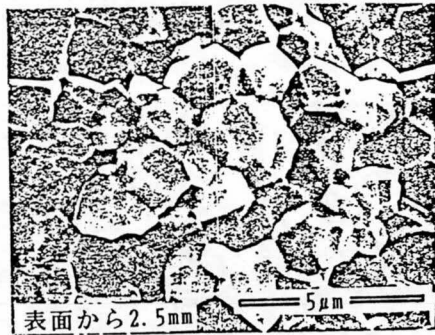
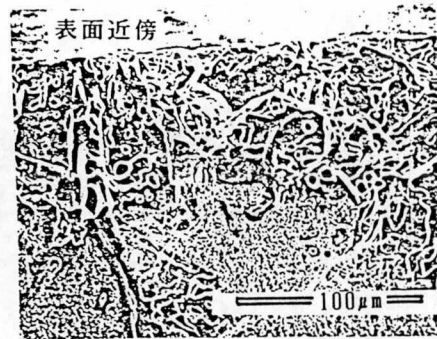
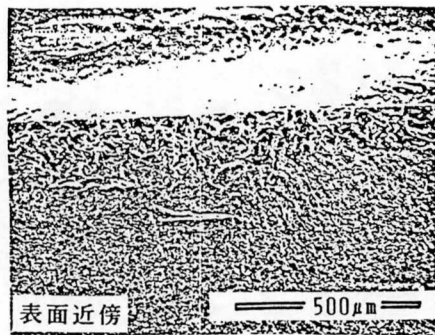
(e-1) 1500℃, 8h 焼成

写真4.1の続き



(e-2) 1500℃, 8h 焼成

写真4.1の続き



(f) 1500℃, 66h 焼成

写真4.1の続き

表面の状態に似ている。1500℃、1時間では内部の緻密な部分がさらに外側に進み、表面相はさらに厚くなっている。また下の表面部分にも上側の表面と同じ異相が形成されていることがわかる。1500℃、8時間では緻密化がさらに進むが、内部の粒子が成長し粒界破壊を起こす部分が生じている。上部表面の周辺部、即ち、コーナーの部分は外観上白っぽく見えるがSEMで観察すると、粒子が濡れたようになって連結し大きな空孔を作っている部分と異相による板状の大きい粒子が混在した状態になっている。1500℃、66時間焼成の段階では表面相と緻密化された組織だけの状態になる。即ち、中間状態では種々の組織の形態が出現するが、最終的には表面相と内部相との2つ形態だけになる。内部相は粒界破壊をおこすようになっている。以上の結果をまとめると、焼結過程の特徴は次のようになる

- 1) 緻密化の過程は内部と表面で異なる。
- 2) 緻密化は内部の下部が最も早く表面に近い部分程遅れる。
- 3) 上部及び下部の表面には板状の異相が生成する。
- 4) 上部表面相のすぐ内側の部分は特に緻密化が遅い。
- 5) 表面相（異相）が生成する前に、粒子が濡れたようになって連結した状態が出現する。

表4.4 に各試料の表面相の厚さ及び内部粒子の粒径を示した。

表4.4 表面層の厚みと内部粒径

焼成条件 (℃)	表面層厚み (μm)			粒径 (μm)
	平均	最小	最大	
1300×15分				0.2~0.4
1400×15分	7			0.2~1.0
1500×15分	20			0.5~1.0
1500×1時間	30	16	50	0.5~1.2
1500×8時間	75	60	90	1.2
1500×66時間	84	70	180	1.5

#### 4. 4. 4 EPMAによる表面相の組成分析

表面からのZnOの蒸発により局部的組成がどのように変化しているかEPMAによって調べた。測定は試料の断面を鏡面研磨した後行ったTaのM線の強度とBaのL線、ZnのK線の比で組成比の相対的变化をみた。図4.20と図4.21に各試料の表面相及び内部の測定結果を示した。図4.22はエッジ効果を調べるために内部の領域から切り出してエッジと内側で測定値に変化があるか調べたものである。多少測定値にばらつきが見られるがエッジと内部で測定値に大きな変化はないとみてよい。1500℃、66時間の試料の表面の測定結果は表面層はZnの割合が減少しているが同時にBaの相対値も減少している。1500℃、8時間の表面相でBaの値が増えたり、減ったりしているが、これが実際に組成の変動を示すのか、空孔の存在による形状からくる見掛けだけのものかは分からない。Baは蒸発しないと思われるから、1500℃、66時間の結果が示すようにBaの少ない相が生成していることは逆に、Baが多い部分があることになる。

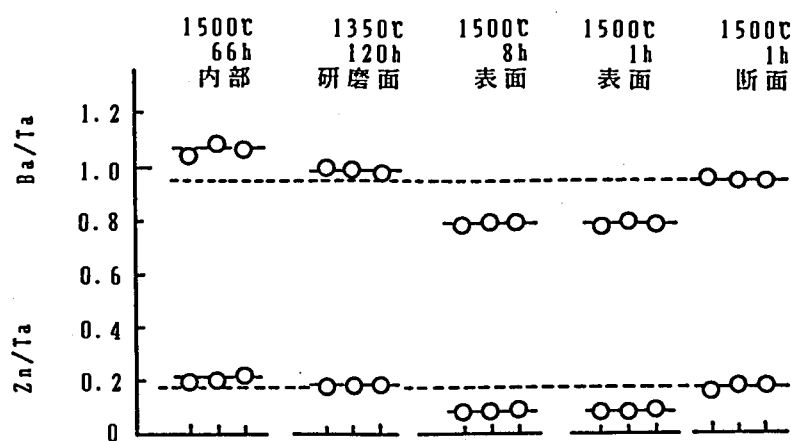


図4.20 EPMAによる組成分析結果。縦軸はBaL線、ZnK線、TaM線の強度比で3回の観測値を示した。横軸は特に意味はない。

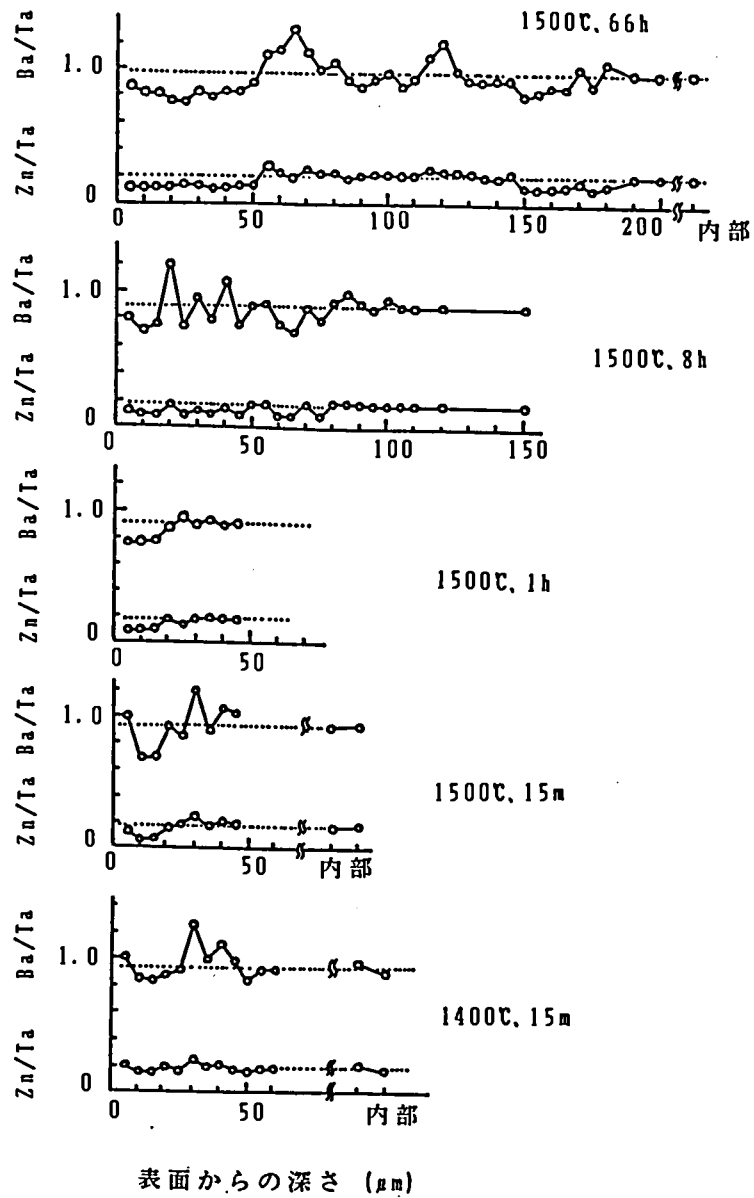


図4.21 表面近傍のEPMAによる組成分析  
縦軸はBa L線、Zn K線とTa M線  
との強度比。

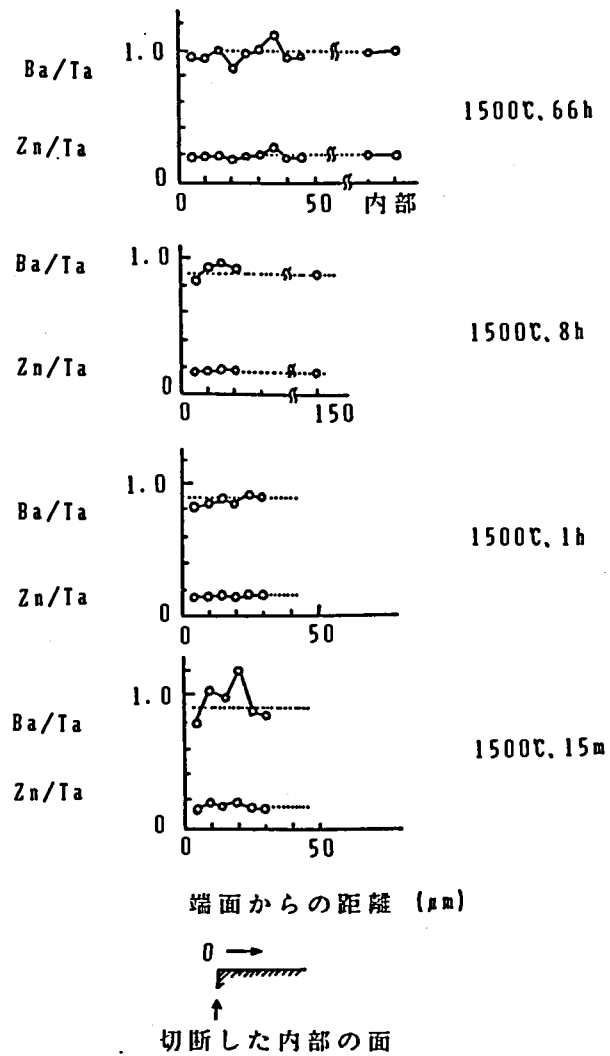


図4.22 EPMA測定のエッジ効果



磁器の表面のSEM 写真を写真4.2 に示した。針状もしくは板状の粒子が表面に生成していることが分かる。1350℃、120 時間の試料では正方形の形をした粒子が見られる。

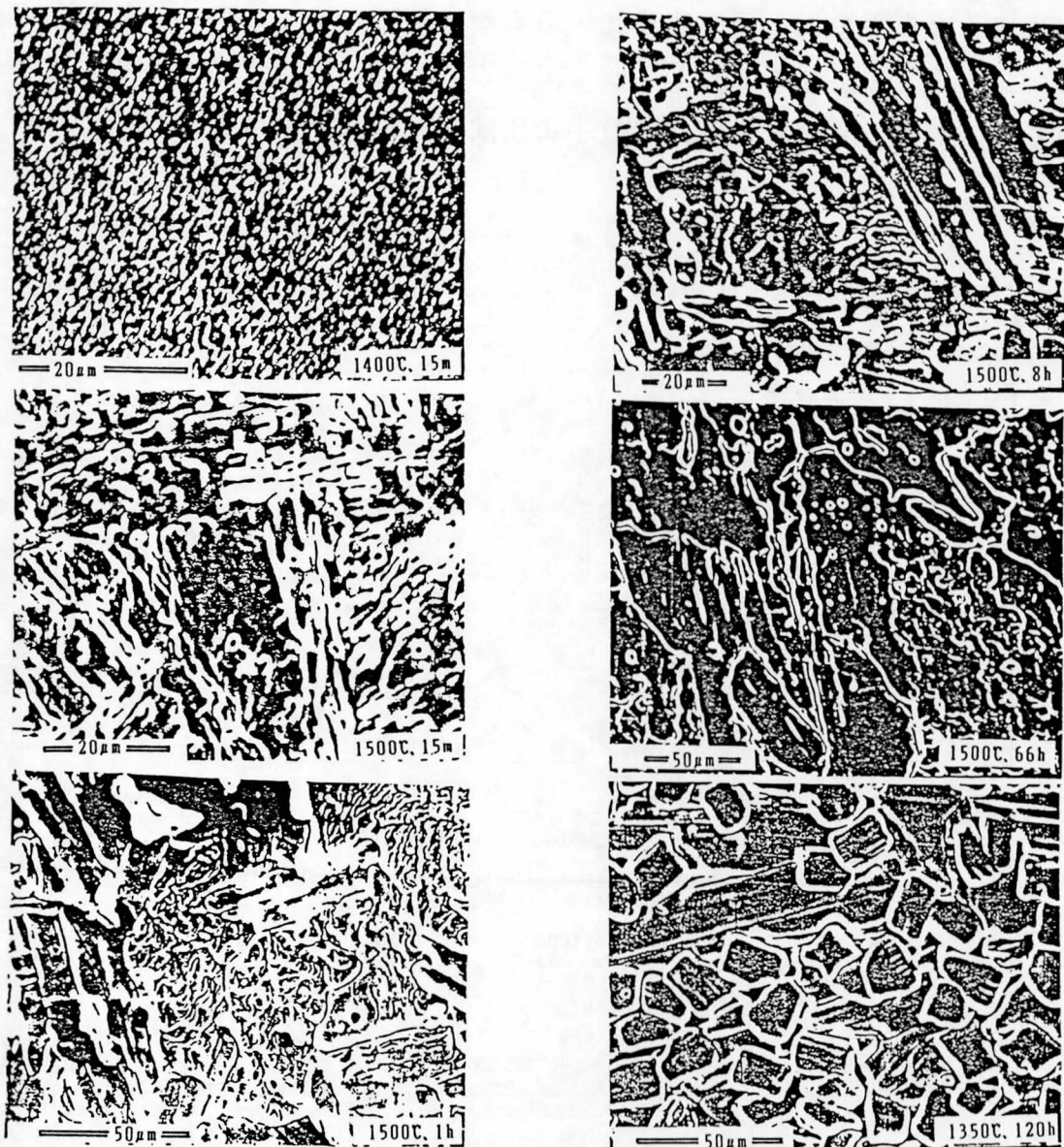


写真4.2  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_9$  セラミックス  
の表面のSEM写真



EPMAにより表面の組成分析を行った結果を図4.23に示す。焼成時間が長くなるにしたがい、Znの相対的な量が減少しているのがわかる。1500℃、66時間の焼成物において一点だけBaの相対量が小さいが、それ以外は1500℃、1時間以上ではBa、Znともに一定の量に飽和しているように見える。また1350℃、120時間焼成した磁器の表面の分析結果を同時に図4.23に示した。針状粒子の組成は1500℃の焼成で生成した表面の相と同じ組成比であるが、矩形のものはBaの相対量が板状の粒子に比べ半分以下である。したがってさらに別の相が生成していることを示している。EPMAから予想される針状粒子の組成比は $\text{Ba}_5\text{ZnTa}_4\text{O}_{16}$ となる。

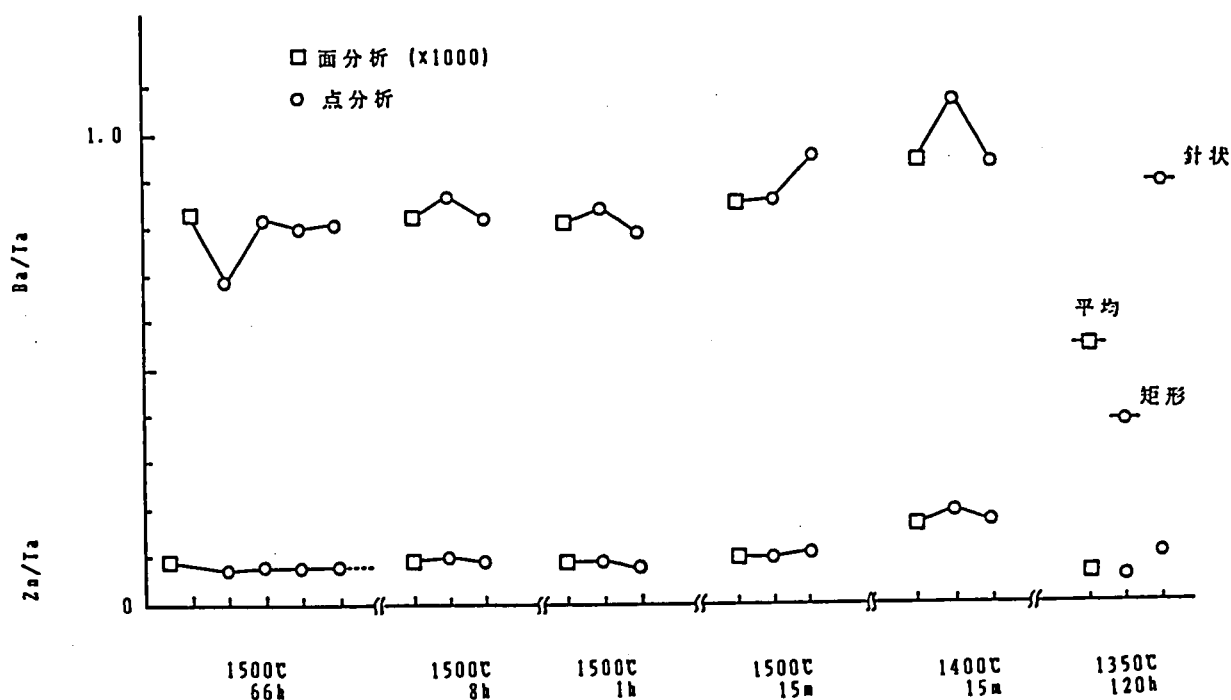


図4.23 EPMAによる表面の分析。縦軸はBa L線、Zn K線とTa M線との強度比。3~5箇所測定し、その値を示した

#### 4. 4. 5 X線回折

表面相の測定結果を図4.24に示した。1500℃、15分の段階で異相がかなり生成し、1時間ではほとんどペロブスカイト相は観察されない。X線回折のINDEXカードに示されている既知の物質と一致しない。現時点では表面の生成物を同定できなかった。挙動から少なくとも2種類以上の生成物が存在すると思われるが、表面の粒子の配向の効果があり、反射の強度変化が単に粒子の配向状態に依存するため表面相の物質の同定を難しくしている。

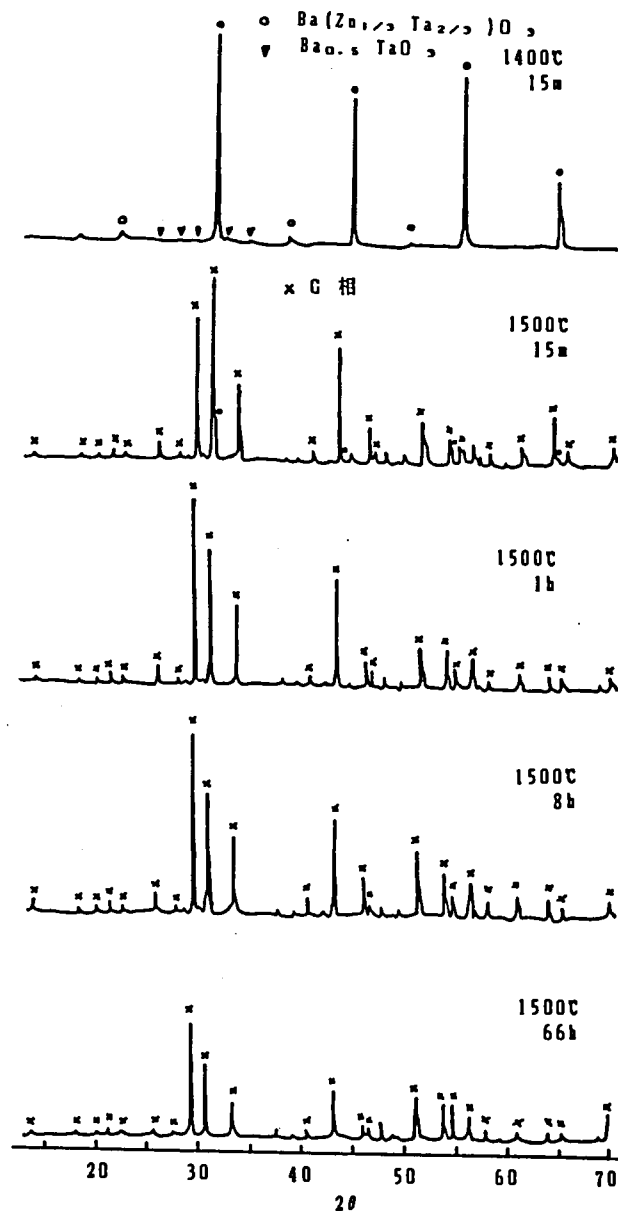


図4.24 表面のX線回折図形

#### 4. 4. 6 BaO-ZnO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系のX線回折

生成物の同定を行うために、BaO-ZnO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の相図を調べた。所定の配合比になるよう秤量した後、100ccのポリ容器中で5mmφの球形のめのう石を使って振動混合機で4時間湿式混合した。1100℃、2時間空气中で仮焼した後、混合と同じ方法で4時間粉碎した。400Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で8mmφの円板状に成形した後、所定の温度で2時間焼成した。1300℃、2時間焼成した試料の粉末X線回折の解析結果を図4.25に示した。今回作成した試料において現れた相は次のように分類される。

- |                 |   |          |
|-----------------|---|----------|
| A               | no.5の試料   |          |
| B               | no.7の試料   |          |
| C <sub>1</sub>  | Ba <sub>5</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>15</sub> |          |
| C <sub>2</sub>  | Ba <sub>7</sub> Ta <sub>6</sub> O <sub>22</sub> |          |
| D <sub>1</sub>  | BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                | (20-821) |
| D' <sub>1</sub> | BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                | (20-146) |
| D <sub>2</sub>  | Ba <sub>0.5</sub> TaO <sub>3</sub>              |          |
|                 |   |          |
| F               | no.25 の試料                                       |          |
| G               | no.14 の試料(1500℃、2 時間)                           |          |
| H               | no.19 の試料                                       |          |

#### P ペロブスカイト相

ここでD<sub>1</sub>、D'<sub>1</sub>のかっこ内の数字はASTMカードの番号である。1300℃、2時間焼成における各サブシステムの生成物は次のとおりである。

- 1) BaO-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系  
A 相 (no.5), F 相 (no.25, 15), Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>、BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>
- 2) Ba(Zn<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Ba<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>2.75</sub>系  
A 相 (no.5, 6), B 相 (no.7, 8)
- 3) Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Ba<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>2.75</sub>系  
A 相 (no.2, 3, 4)
- 4) Ba(Zn<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Ba<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>系  
F 相 (no.25), F' 相 (no.26)
- 5) Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>8</sub>系

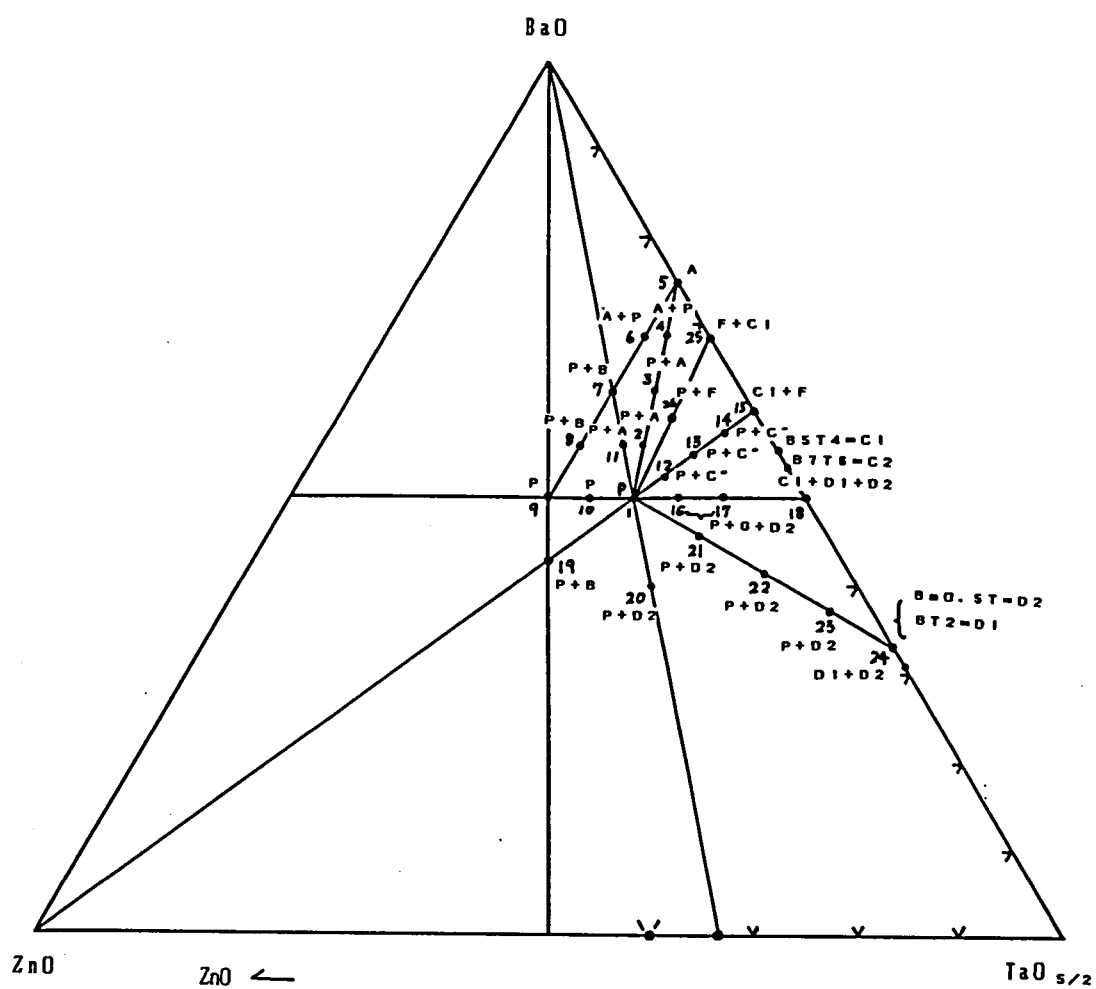


図4.25(a)  $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$  系の相図  
(焼成条件; 1300°C, 2時間)



C" 相 (no.12,13,14),  $Ba_5Ta_4O_{15}$ ,

F相 (no.15)

6)  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3 - Ba_2Ta_2O_7$  系

G 相、 $Ba_{0.5}TaO_3$  (no.16,17),

$Ba_5Ta_4O_{15}$ ,  $BaTa_2O_6$ ,  $Ba_{0.5}TaO_3$  (no.18)

7)  $Ba(Zn_{1/2}Ta_{1/2})O_3 - Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  系

ペロブスカイト相

8)  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3 - BaTa_2O_6$

E 相 (no.22)

1500℃, 2 時間における相

9)  $Ba(Ba_{1/3}Ta_{2/3})O_3 - Ba_3Ta_2O_8$  系

G 相 (no.14)

図4.26に X線回折図形を示した。これらの相のなかで1500℃、2時間で生成する G 相が表面生成物と考えられる。

#### 4. 5 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 近傍組成物の X線回折と 焼結性

##### 4. 5. 1 試料の作製

$Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ において組成比を少量変化させたときの焼結性に及ぼす効果について調べた。また X線回折で結晶構造の変化について調べた。組成式を次のように表す。

$$Ba_{1/2+x}Zn_{1/6+y}Ta_{1/3+z}O_{3/2-3(x+y)}$$

ここで、

$$x + y + z = 0,$$

$$x = -0.005 \sim 0.005$$

$$y = -0.005 \sim 0.005$$

である。配合は初め  $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  の組成比になるようミキサーで粗混合して混合粉末の母組成を作っておき、その粉末に所定の組成比になるよう母組成からずれの分だけ原料を添加した。100ccポリ容器で5mmφの球形めのう石を用いて湿式混合した。混合には振とう式の混合機で7時間行った。仮焼は粉体仮焼で1100℃、2時間空気中で行った。粉碎は混合と同じ方法で7時間行った。成形圧力は

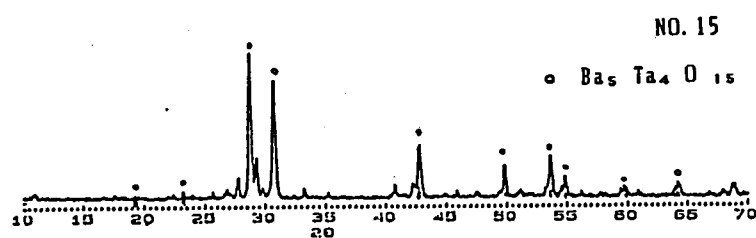
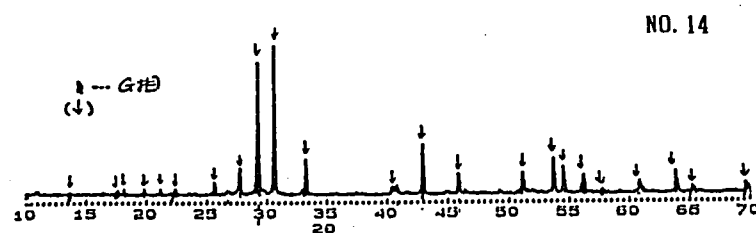
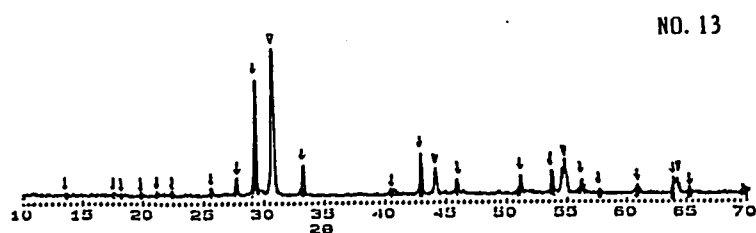
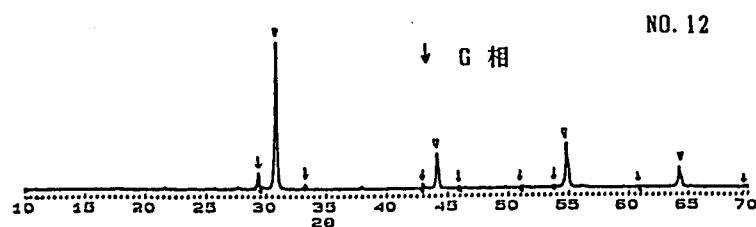
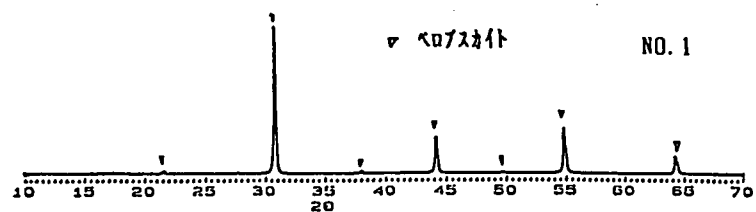


図4.26 Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub>系の  
粉末X線回折図形。(1500°C, 2h焼成)

800Kg/cm<sup>2</sup>、成形寸法は8mmφで1試料の重量は1gとした。焼成は1300℃、2時間と1500℃、6時間とした。

#### 4. 5. 2 X線回折

X線回折で生成物の解析を行った。その結果を図4.27に示す。生成相の表記は前節にしたがって表した。ZnOの蒸発により化学量論比の組成についても副成分が生じている。(422)と(226)の反射図形の変化を図4.28に示した。図4.29に焼成体の収縮率を示した。Ba過剰の場合(422)と(226)のピーク分離が起きていない。

$x = 0$ 、 $y = -0.005$  の場合を除くと収縮率の低いものがピーク分離を起こしていない。成分の拡散が阻害されていることが考えられる。 $x$  が負領域 (Ba不足側) では安定して収縮している。即ち、焼結性が良いことが分かる。

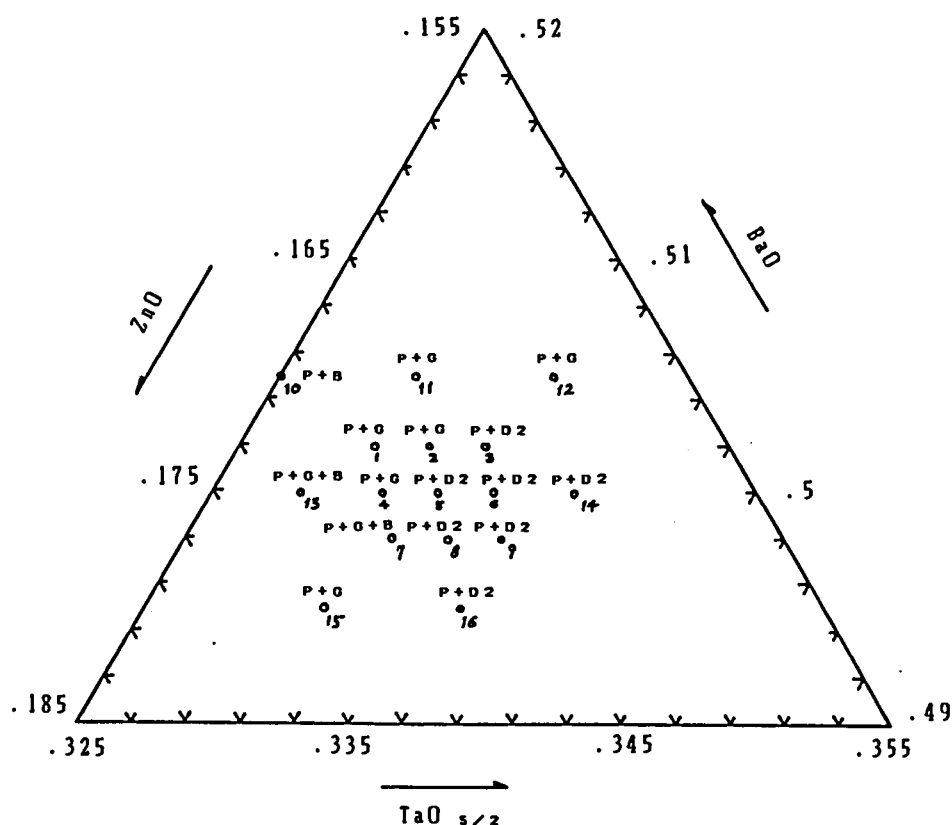


図4.27 Ba (Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 近傍組成のX線回折 (焼成条件: 1500℃, 6 時間)



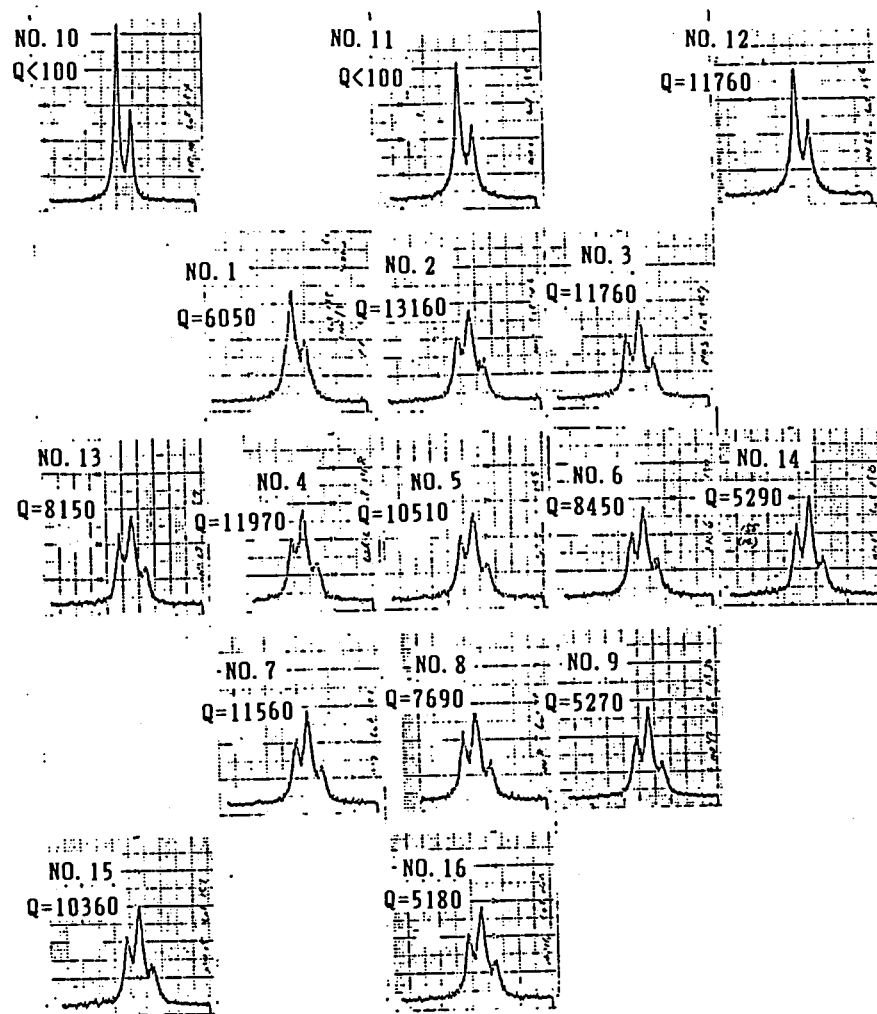


図4.28  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  近傍組成  
 のX線回折(422), (226) 反射の図形。  
 (焼成温度: 1500℃, 焼成時間: 6h)  
 図の位置は図4.27の組成の表示に対応  
 NO. 5が化学量論比、上方がBa過剰、  
 左方がTa過剰、右方がZn過剰。

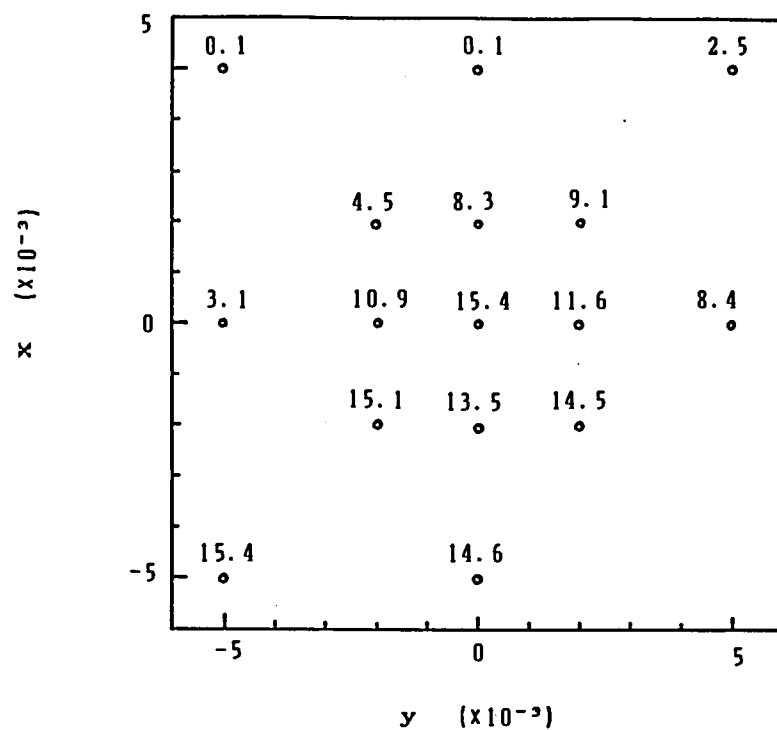


図4.29 組成ずれの焼結性に及ぼす効果  
 1300℃, 2 時間焼成した時の収縮率 (%)  
 $x, y$  は  $Ba_{1/2+x} Zn_{1/6+y} Ta_{1/3+z}$  ;  
 $x+y+z=0$  で定義。化学量論比からの  
 ずれを表す。

#### 4. 6 ZnOマッフル焼成

##### 4. 6. 1 試料の作製

図4.30に示す2つの方法で焼成した。すなわち、試料AはZnOマッフルしZnOの蒸発を抑えた。焼成温度は1500℃、焼成時間は2時間である。試料Bは通常の空气中焼成である。ZnOマッフル中での焼結過程を調べるために焼成時間を2時間に固定し焼成温度を1300～1500℃の範囲で変化させた。焼成体の破断面の組織をSEMによって観察した。また焼成体表面をX線回折で解析した。Q値に及ぼす影響についても調べた。焼成した試料をZnO雰囲気中もしくは空气中で熱処理しQ値の変化を測定した。これらの結果について以下に述べる。

##### 4. 6. 2 微構造とQ値

マッフル焼成したものは均一によく焼成されている。マッフルしていない試料は表面が白っぽくなっている。試料表面のX線回折の結果を図4.31に示した。ZnOマッフルした試料の表面はペロブスカイト相で副成分の生成は見られなかった。

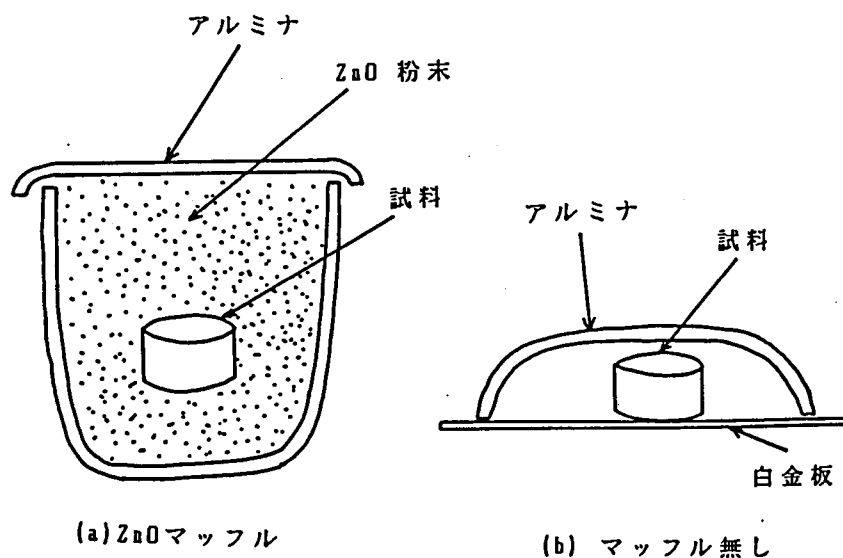


図4.30 焼成用容器の形状

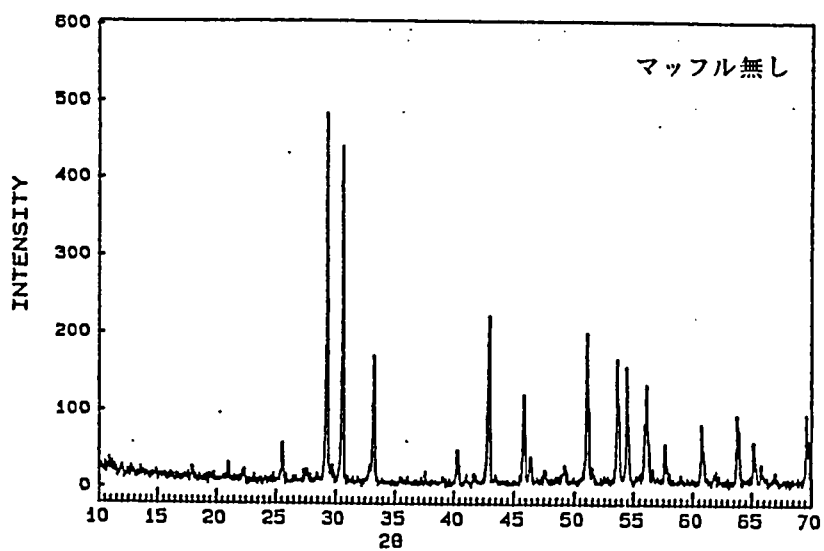
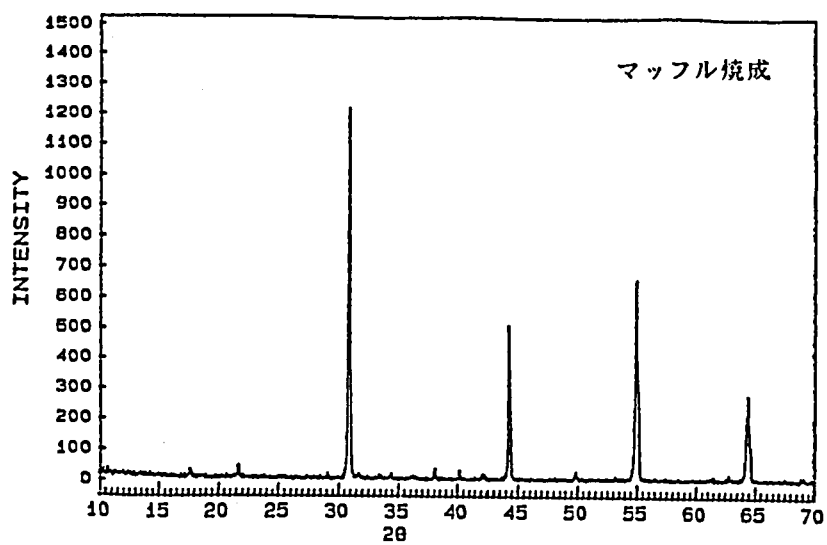


図4.31 マッフル焼成と普通焼成したセラミックスの  
表面のX線回折図形

試料A、Bの自由表面のSEM写真を写真4.3に示す。マッフル焼成した試料の表面には板状の組織は観察されなかった。相対密度の焼成温度依存性を図4.32に示した。粒径は緻密化の段階で成長しその後の変化は小さい。破断面のSEM写真を写真4.4に示した。粒成長が初期焼結段階で起きているのがわかる。また緻密化後期の段階で空孔の成長が起きている。マッフルした試料と空气中で焼成した試料のQ値を表4.5に示した。ZnOマッフルした試料はQ値が低くなっている。図4.33に焼成した後ZnO雰囲気中と空气中で熱処理したときのQ値の変化を示した。図4.33からわかるようにZnO雰囲気中で熱処理するとQ値が劣化することがわかる。またZnO雰囲気焼成でQが低い試料も空气中で熱処理することよりQが改善される。このことからZnO雰囲気はQに影響を与えていることがわかる。



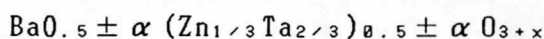
マッフル焼成

マッフル無し

写真4.3 マッフル焼成と普通焼成したセラミックスの表面、断面のSEM写真

#### 4. 6. 3 BaOの過不足とSiO<sub>2</sub>添加の焼結性に及ぼす効果

SiO<sub>2</sub>の添加量は0.003~0.3%とした。BaOの過不足の範囲は組成式



において $\alpha = 0 \sim 0.005$ とした。BaOの過不足とSiO<sub>2</sub>添加の相乗効果を調べるため

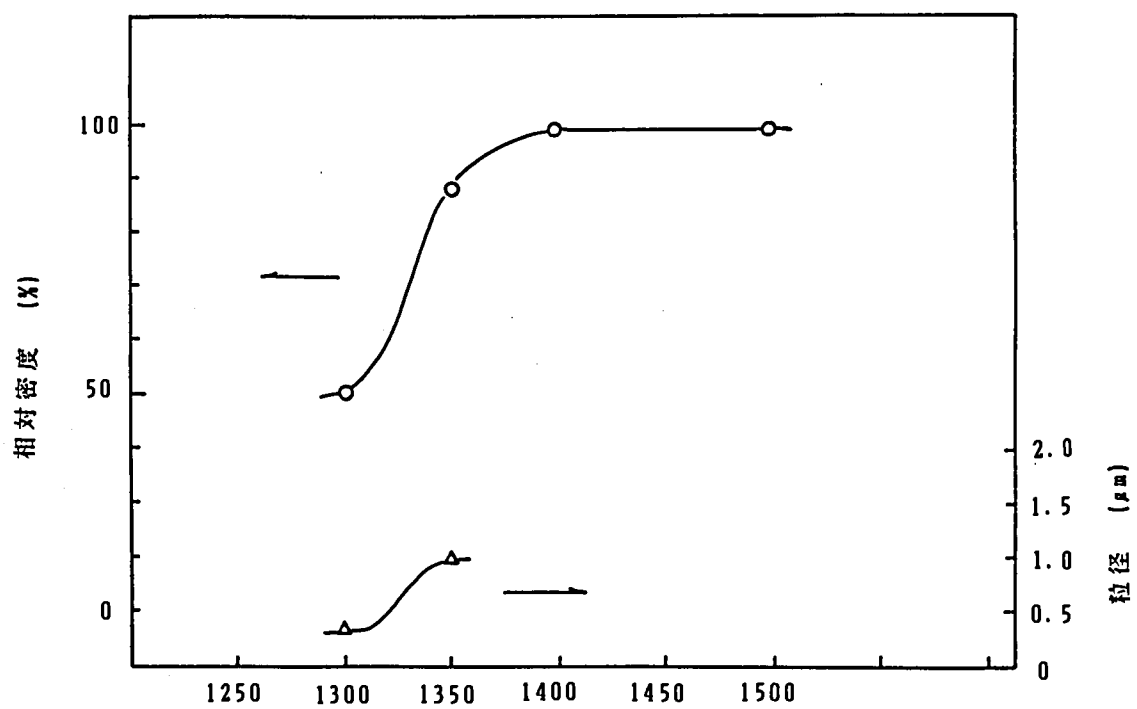


図4.32 相対密度と初期段階の粒径の焼成温度依存性

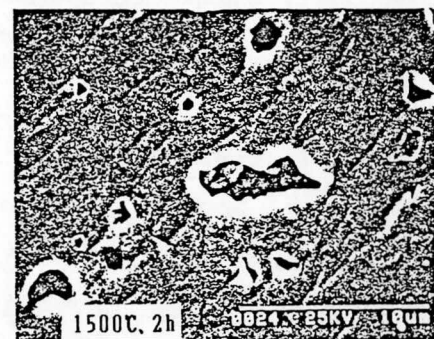
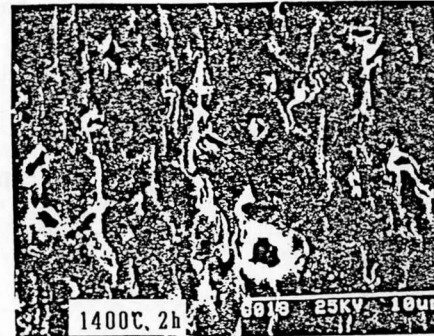
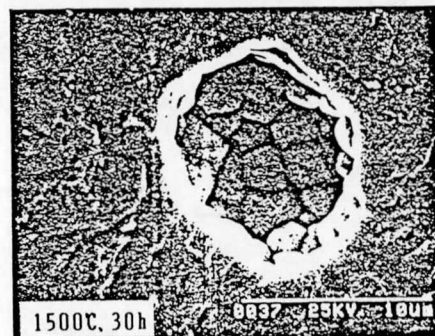
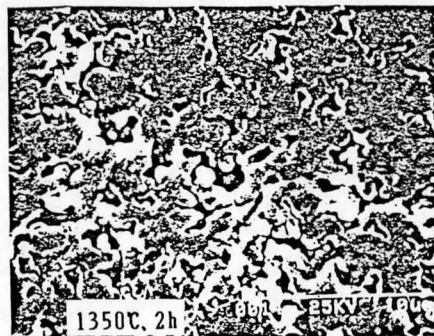
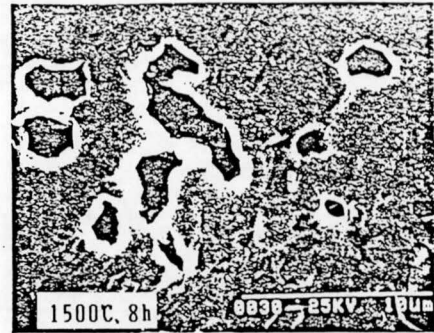
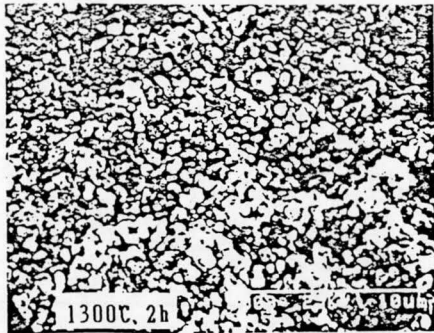


写真4.4 マッフル焼成したセラミックスの  
断面のSEM写真



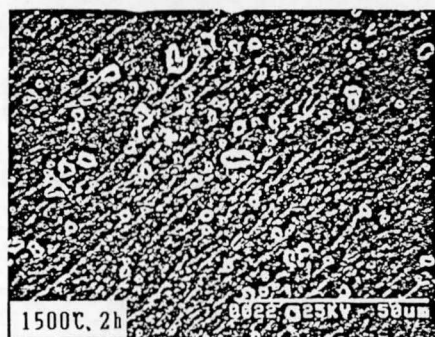
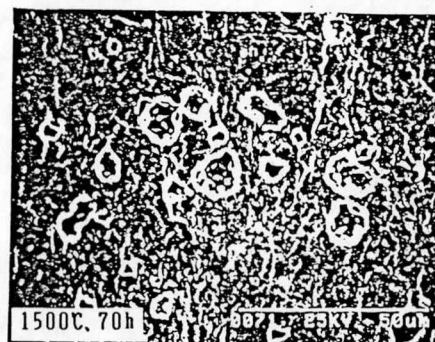
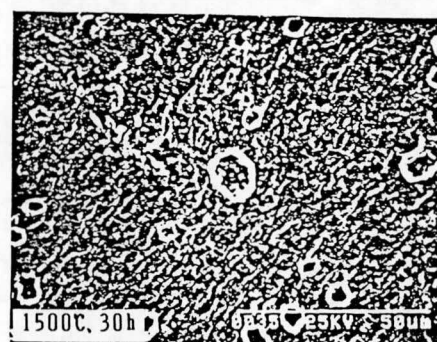
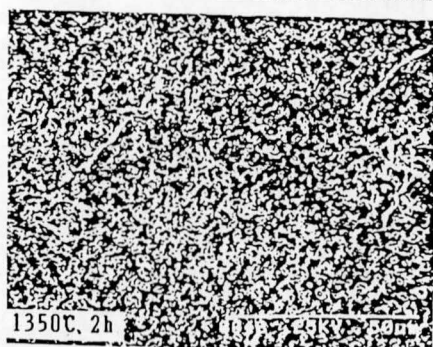
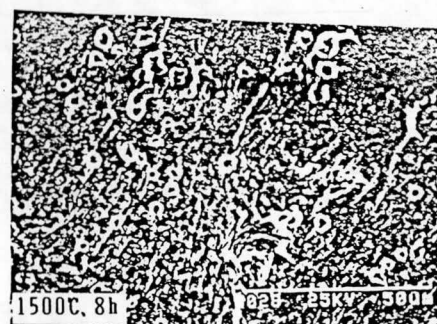
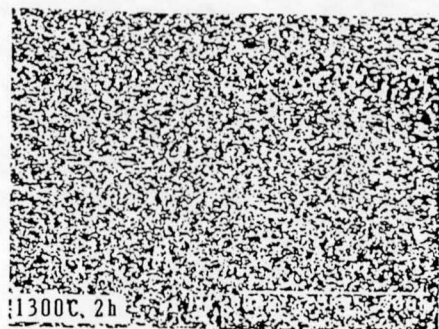


写真4.4 の続き



表4.5 マッフル焼成した磁器のQ値

焼成条件		Q値	$f_0$ (GHz)
マッフル無し	1500℃ 60時間	13700	9.5
ZnO マッフル	1500℃ 60時間	1000 ~3000	9.6
	1500℃ 6時間	100 ~1200	9.7

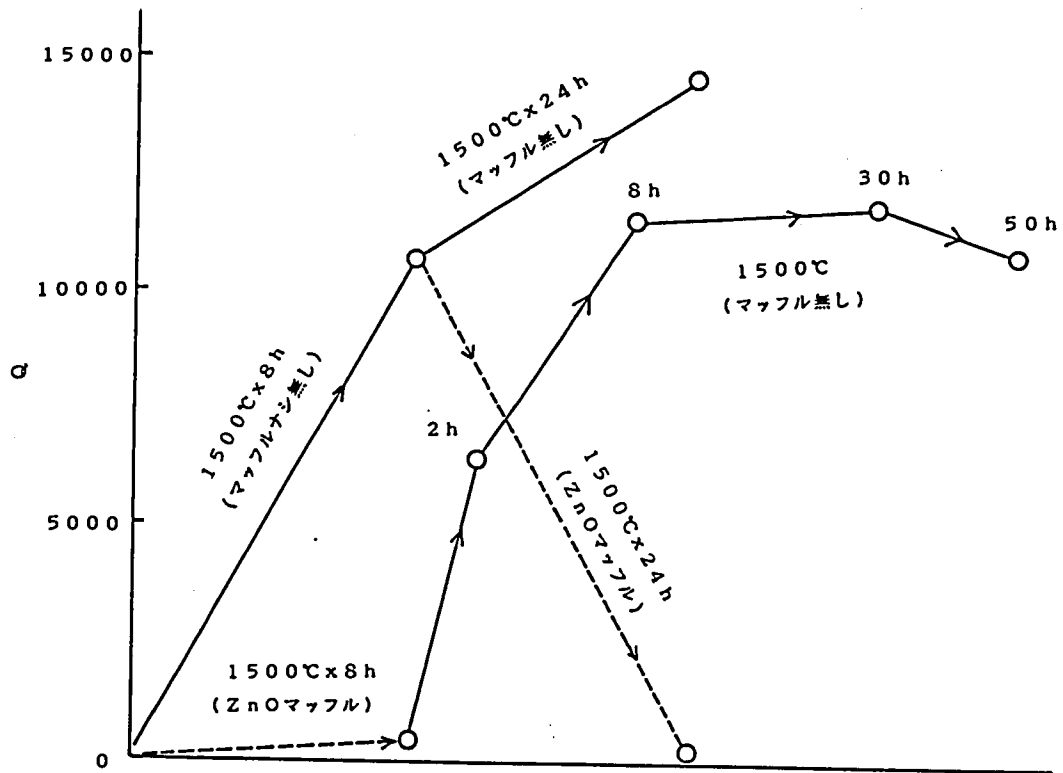


図4.33 ZnO マッフルの有無によるQの変化

に BaOを1%不足にしたものと化学量論比のもの及びSiO<sub>2</sub>を0.02wt% 添加したものと無添加のものを組み合わせて配合し収縮率を測定した。焼成温度は1200～1500℃の温度範囲でZnOマッフルして焼成し収縮率を調べた。混合と粉碎には5mmφのジルコニア球を使用した。図4.34にSiO<sub>2</sub>を添加した試料の収縮率の焼成温度依存性を示した。SiO<sub>2</sub>が緻密化を促進しているのがわかる。図4.35にBaOの量を変化させたときの収縮率の焼成温度依存性を示した。BaO量の過不足で焼結性が大きく変化することがわかる。表4.6 にBaO過不足とSiO<sub>2</sub>添加の収縮率に及ぼす同時効果の結果を示した。焼成条件は1500℃、8時間である。表4.6より相乗効果で焼結性を促進しているのがわかる。

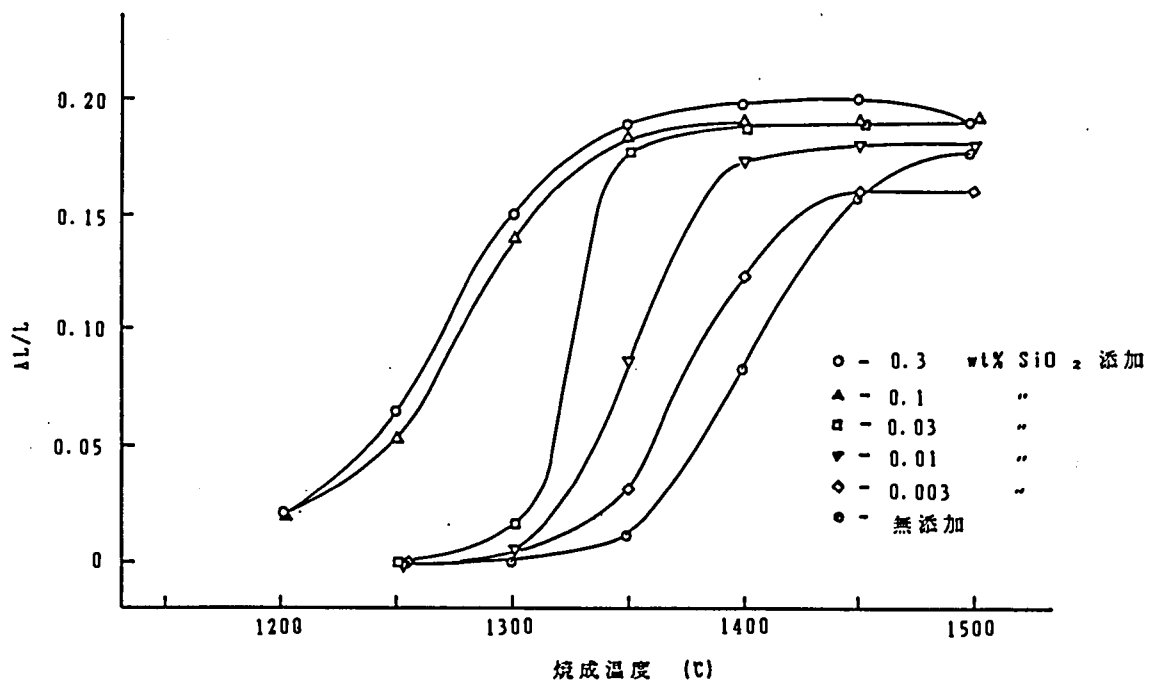


図4.34 SiO<sub>2</sub>を添加し雰囲気焼成したときの収縮率の焼成温度依存性 (焼成時間は2時間)

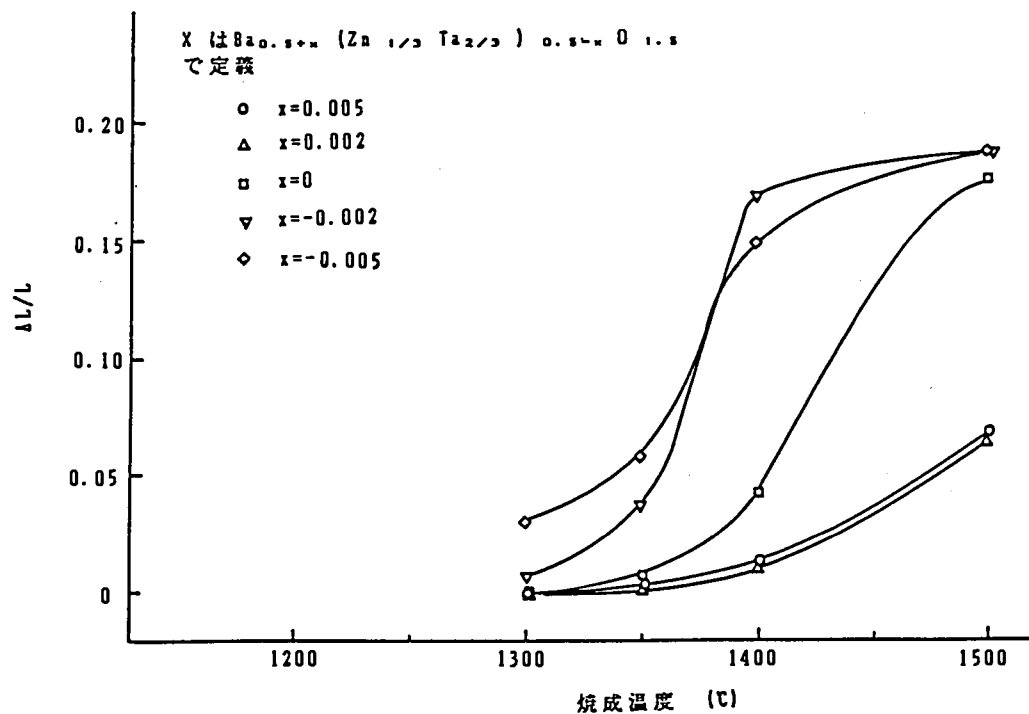


図4.35 Ba量をかえて雰囲気焼成したときの  
収縮率の焼成温度依存性  
(焼成時間は2時間)

表 4.6 BaOの過不足とSiO<sub>2</sub>添加の緻密化に及ぼす影響  
1500℃、8時間焼成した磁器の収縮率(%)

添加有無	試料番号	$x=0.99$	$x=1.00$
無添加	A	1.7	12.5
	B	1.4	14.4
SiO <sub>2</sub> 0.02wt%	A	2.5	20.3
	B	2.4	20.6

#### 4. 6. 4 ZnO 蒸発による重量変化

焼成中のZnOの蒸発量を調べた。試料は(1)化学量論組成で無添加のものと、(2)BaOが1%不足でSiO<sub>2</sub>を0.02wt%添加したものの2種類について行った。試料の寸法は12mmφで1.5mm厚とした。保持時間を8時間に固定し、種々の焼成温度における収縮率及び、重量変化を測定した。また焼成後の試料をZnO 雰囲気中でアニールし重量変化を測定した。図4.36に測定結果を示す。焼成体の表面及び焼成体全体の粉末X線回折図形を図4.37に示した。

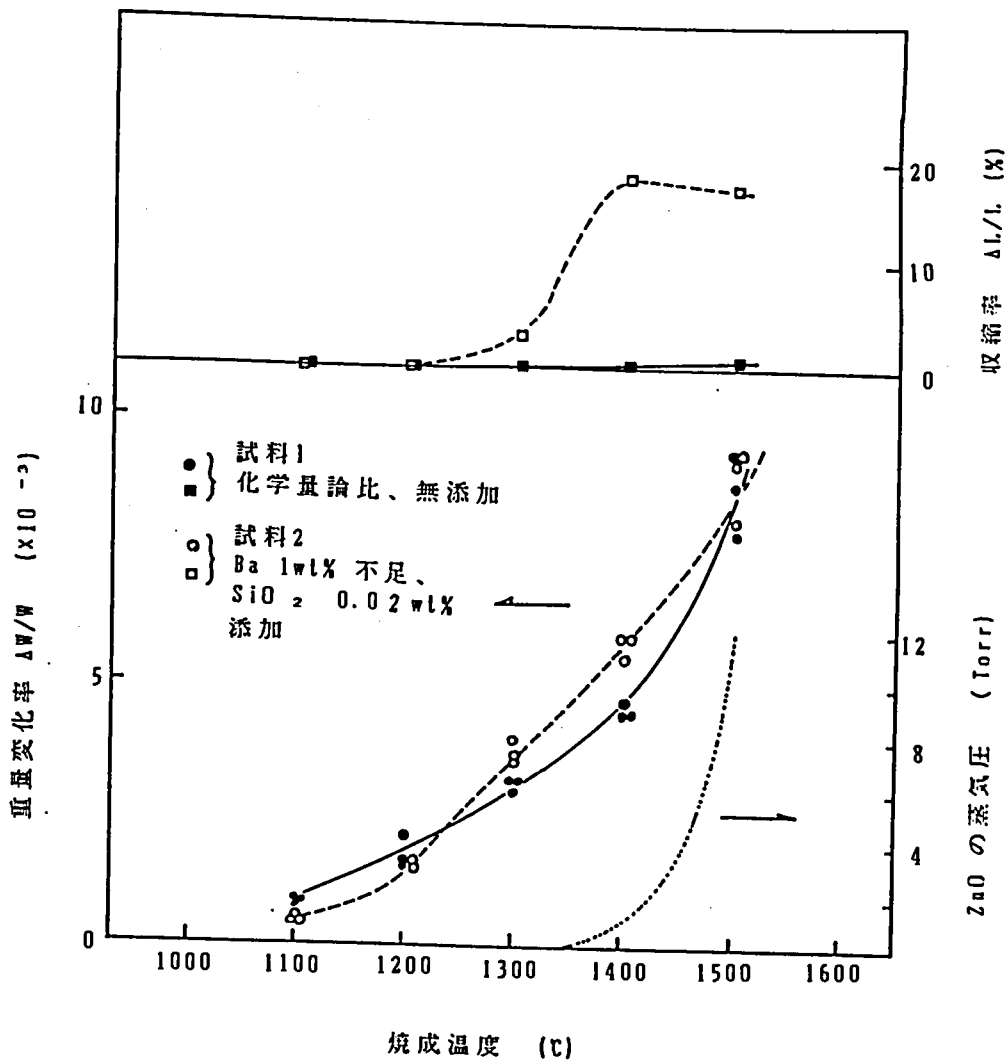


図4.36 焼成温度変えたときの収縮率とZnO蒸発による重量減少率。焼成温度は8時間。点線はZnOの飽和蒸気圧。

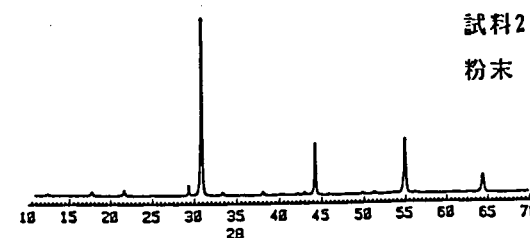
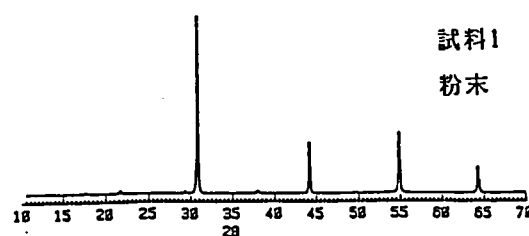
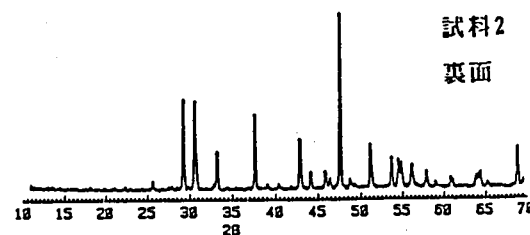
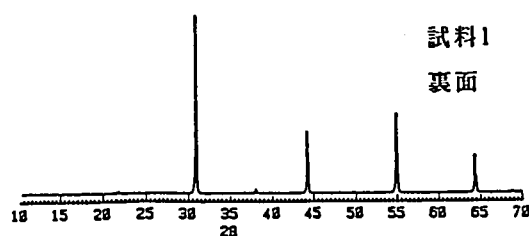
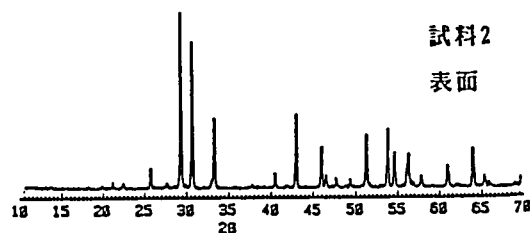
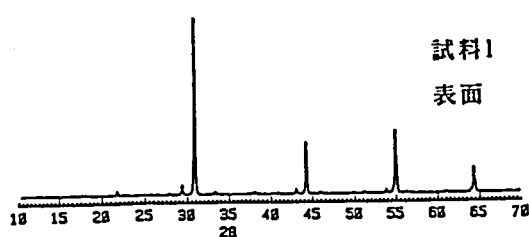


図4.37  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ヒラミックスの  
X線回折図形。(1500℃, 8h焼成)

結果をまとめるとつぎのようになる。

- (1) 1500℃で約0.9wt%の重量減がある。これはZnOの10wt%に相当する。
- (2) 重量減は1100℃から始まる。ZnOの蒸気圧は1300℃から高くなるといわれているが、一致しない。
- (3) 試料1は焼結性が悪く、一方試料2は焼結性が良く、試料2は試料1に比べ収縮率は大きいが、重量減の大きさは余り変わらない。
- (4) ZnO マッフルで熱処理すると重量は増加する。
- (5) 最初からZnOマッフルで焼成しても1400℃、8時間で0.3wt%の重量減がある。
- (6) 表面相を取り除いた後の焼成体ではZnO マッフル熱処理で重量が増加するものと、減少するものがある。
- (7) 緻密になった試料の表面に生成する表面相に比べ、焼結性が悪く緻密にならなかった試料の表面には表面相の生成が少ない。

#### 4. 6. 5 ZnO 蒸発による組成のずれ

2つの試料について組成比のずれを調べた。組成比は蛍光X線法により測定した。試料の作成条件は次のとおりである。

試料1) 組成;  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + 0.1\text{wt}\%\text{SiO}_2$

混合; 600ccポリポット中、5mmφジルコニアボール、4時間混合

仮焼; 粉体仮焼、1100℃、2時間

粉碎; 混合と同じ

造粒; バインダーは3%PVAを8wt%添加、テフロン乳鉢で混合後30メッシュプラスチックふるいで整粒

成形; 800Kg/cm<sup>2</sup>、7mmφ、1g/個

焼成; 白金板上、マグネシア製のさやを使用

試料2) 組成;  $\text{Ba}_{0.995}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + 0.02\text{wt}\%\text{SiO}_2$

混合; 600ccポリ容器中、15mmφ鋼球入りウレタンボール、振動混合機で1時間混合

仮焼; 試料1と同じ

粉碎; なし

造粒; 試料1と同じ

成形; 19mm×14mm、5g/個、成形圧力、800Kg/cm<sup>2</sup>

焼成; 1500℃、60時間、1つはZnO粉末でマッフルして、もう一方はマッフル無しで白金板上に試料をのせマグネシア製のさやの中に入れて焼成した。

加工; スライシングマシンで表面をカッティング

表4.7 に試料の作製条件をまとめた。試料1及び2の蛍光X線解析による組成比の測定結果を図4.38に示した。X線回折による分析で副成分の生成は認められなかった。結果からわかるように試料の表面だけでなく内部もZnOが不足になっているのがわかる。ZnOが不足のペロブスカイト相が存在する可能性がある。

#### 4. 7 まとめ

1)  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系について始めにホットプレスにより緻密な磁器を作製し、この系が誘電率が大きく、共振周波数の温度係数が小さ

表4.7 試料の作製条件

試料番号	寸法	焼成条件	雰囲気
1-1	7 mm φ	1350℃、120時間	マッフル無し
1-2		1500℃、60時間	マッフル無し
2-1	19 x 14	1500℃、60時間	マッフル無し
2-2	mm	1500℃、60時間	ZnOマッフル

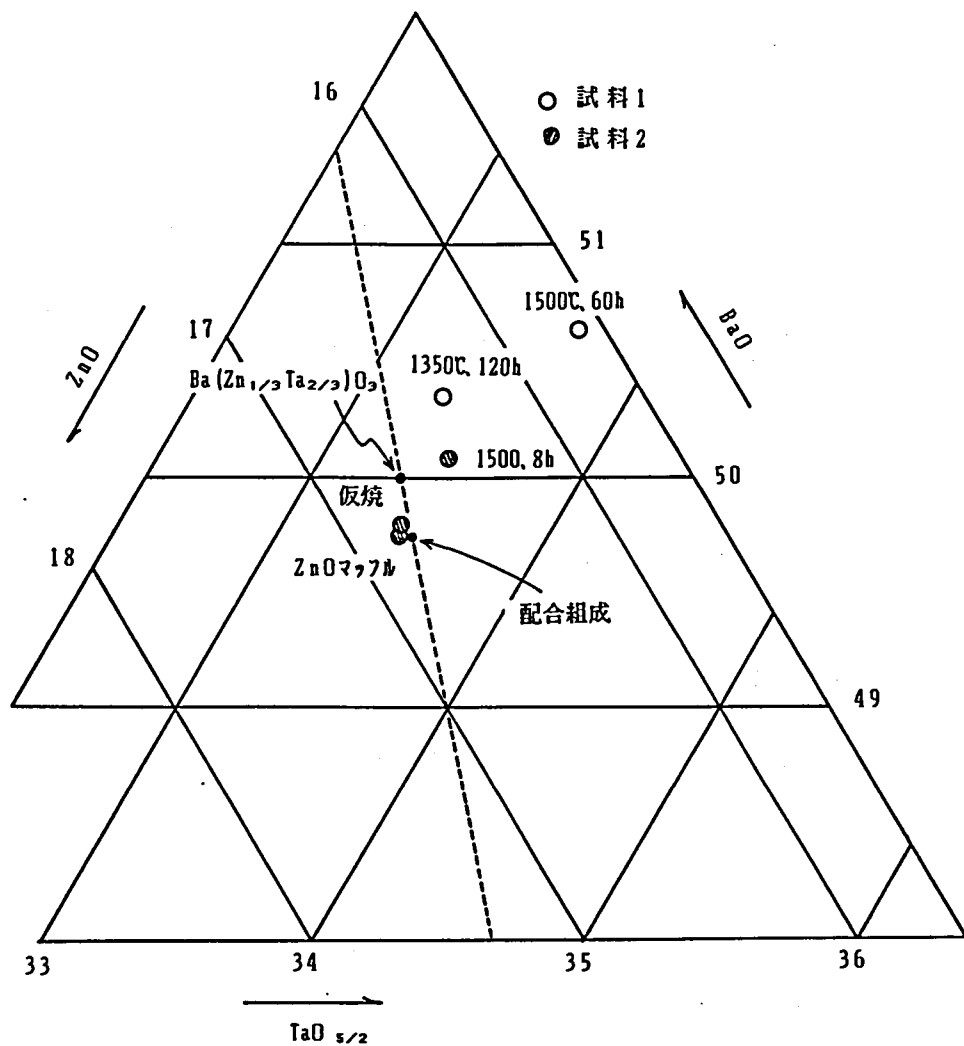


図4.38 ZnO 蒸発による組成ずれ

く、かつ低損失であることを見つけた。普通焼成で長時間焼成によりさらに損失が小さくなることがわかった。得られたセラミックスの典型的な特性は

誘電率	$\epsilon_r$ ;	30
品質係数	Q 値 ;	15000
共振周波数の		
温度係数	$\tau_f$ ;	$0 \pm 0.5 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$

である。

2)セラミックスの空孔、粒界の誘電損失に及ぼす影響が小さく、結晶中の Zn-Ta の規則配列による結晶構造の変化と Q 値の間に相関があることを見つけた。

3)焼結性について調べた。ZnO の蒸発が焼結機構に大きな影響を与えていることがわかった。ZnO の蒸発により緻密化が阻害されている。Ba 不足の組成にし、SiO<sub>2</sub> を添加することにより焼結性がよくなる。ZnO 蒸発は誘電損失に影響があり、ZnO 雰囲気中で熱処理すると Q は劣化し、ZnO が蒸発すると Q が改善される。この過程は可逆的におこる。ZnO 蒸発により副成分が生じるが、ペロブスカイト相も蒸発により ZnO 不足になっている可能性が強い。ペロブスカイト構造中の ZnO の欠陥が誘電損失に影響を持っていると思われる。ZnO の蒸発は焼結過程と誘電損失の両方に関係があり、その挙動は複雑である。焼結性を制御することにより、さらに低損失なセラミックスを作製できる可能性があり、そのために ZnO の蒸発と焼結過程、及び誘電損失の機構についてさらに研究することが必要である。



# 参考文献 ( 4 章 )

- 1) F.Galasso, L.Katz and R.Ward: "Substitution in the Octahedrally Coordinated Cation Positions in Compounds of the Perovskite Type", J. Am. Chem. Soc., 81, pp.820-823(1959).
- 2) F.Galasso and J.Pyle: "Ordering in Compounds of the  $A(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$  Type", Inorg. Chem., 2[3] pp.482-484(1963).
- 3) F.Galasso and J.Pyle: "Preparation and Study of Ordering in a  $A(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$  Perovskite-Type Compounds", J. Phys. Chem., 67, pp.1561-1562(1963).
- 4) F.Galasso, J.R.Barrante and L.Katz: "Alkaline Earth-Tantalum-Oxygen Phases Including the Crystal Structure of an Ordered Perovskite Compounds,  $Ba_3SrTa_2O_9$ ", Am. Chem. Soc., 83, pp.2830-2832(1961).
- 5) F.Galasso and J.Pinto: "Growth of Single Crystals of  $Ba(B'_{0.33}Ta_{0.67})O_3$  Perovskite-Type Compounds", Nature, 207, pp.70-72(1965).
- 6) A.Jacobson, B.M.Collins and B.E.Fender: "A Powder Neutron and Diffraction Determination of the Structure of  $Ba_3Ta_2ZnO_9$  and Investigation of Perovskite Phases in the System Ba-Ta-Zn-O and the Preparation of  $Ba_2TaCdO_{5.5}$  and  $Ba_2CeInO_{5.5}$ ", Acta Cryst., B32[4] pp.1083-1087(1976).
- 7) L.H.Brixner: "Preparation and Structure of the Strontium and Barium Tantalates  $Sr_{0.5}Ta_{0.5}$  and  $Ba_{0.5}Ta_{0.5}$ ", J. Am. Chem. Soc., 80, pp.3214-3215(1958).
- 8) J.Shannon and L.Katz: "A Refinement of the Structure of Barium Tantalum Oxide,  $Ba_5Ta_4O_{15}$ ", Acta Cryst., B26, pp.102-105(1970).
- 9) S.Kawashima, M.Nishida, I.Ueda, H.Ohuchi and S.Hayakawa: "Dielectric Properties of  $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  Ceramics at Microwave Frequency", Proc. The 1st Meeting of Ferroelectric Materials and Their Applications, p293-296(1977).
- 10) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏, "Ba( $Zn_{1/3}Ta_{2/3}$ ) $O_3$ -Ba( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ ) $O_3$ 系磁器のマイクロ波における誘電的性質"、電子通信学会マイクロ

波研究会、MW80-29, 1980.

- 11) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏: "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-Ba(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 系磁器のマイクロ波における誘電的性質"、チタン酸バリウム実用化研究会、XX IX-159-1018, 1980.
- 12) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏: "マイクロ波誘電体材料とその応用"チタン酸バリウム実用化研究会、XXX-164-1036, 1981.
- 13) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏: " マイクロ波用低損失誘電体セラミック、 National Technical Report, 28 [6] 116-122(1982).
- 14) S.Kawashima, M.Nishida, I.Ueda, and H.Ouchi: "Ba(Zn<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies, J.Am.Ceram.Soc., 66[6] 421-423(1983).
- 15) W.D.Kingery, H.K.Bowen and D.R.Uhlmann, "Introduction to Ceramics" pp.947, John Wiley & Sons, Inc., New York(1960).

## 第5章 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系セラミックス

### 5. 1 まえがき

BaO-TiO<sub>2</sub>系は前述したようにBaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>が温度係数が小さくマイクロ波用誘電体として優れた誘電特性を持っている。<sup>1-3)</sup> Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系ではSm<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>、Sm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、及びSmTiO<sub>3</sub>が存在することが報告されている<sup>5,6)</sup>。BaO-希土類酸化物-TiO<sub>2</sub>系では、BaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系において誘電率の温度係数が小さいことが知られているが、零温度係数にはならず最小でも $\tau_k = -50\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 程度の負の温度係数を持つ<sup>7-9)</sup>。本研究では、BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系セラミックスのマイクロ波周波数帯における誘電特性を調べ、大きい誘電率を持ち、低損失でかつ温度係数が零になることを見出した。ここではBaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系磁器の誘電特性及び生成物質の結晶構造について述べる。

### 5. 2 実験

出発原料にはBaCO<sub>3</sub> (99.5%)、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.5%)、及びTiO<sub>2</sub> (99.9%)の粉末を用い、所定の配合比に秤量した後、めのう石を入れた600ccのポリエチレン容器中で純水を用いて20時間湿式混合した。混合したスラリーを乾燥し、400Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形の後、アルミナるつぼの中に入れ仮焼した。仮焼温度は800℃、仮焼時間は2時間とした。仮焼物を乳鉢で粗砕し、混合に用いたポリエチレン容器中で20時間湿式粉碎した。粉碎物を乾燥した後、800Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。マイクロ波での測定用には直径20mmφ、厚み10mm、低周波での測定用に13mmφ、厚み1mmの寸法に成形した。成形した試料を白金板の上にのせ、マグネシアの容器の中で焼成した。焼成温度は1200~1600℃の範囲で行った。焼成時間は2時間とした。マイクロ波周波数における誘電特性は誘電体共振器法で測定した。共振周波数はおおよそ2~3GHzであった。低周波での誘電特性の測定は、円板状の試料に銀ペーストを塗布し800℃で焼き付け電極とし通常の容量法で行った。共振周波数、誘電率の温度係数は-25℃~85℃の温度範囲における変化から求めた。粉末X線回折で試料の生成相の解析を行った。組成は組成式  $x\text{BaO} \cdot y\text{SmO}_{3/2} \cdot z\text{TiO}_2$  において  $x = 0 \sim 0.5$ 、 $y = 0 \sim 66.7$ 、 $z = 0.5 \sim 1.0$  の範囲で調べた。始めBaTiO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>系の広い範囲で、次いでBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>、BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>近傍の組成について詳細に調べた。

### 5. 3 実験結果

#### 5. 3. 1 焼成温度、密度と微構造

表5.1 に磁器の組成と焼成温度、密度、及び誘電特性を、図5.1 に3成分系の相図上に各試料の試料番号を示した。焼成温度は予備実験で密度が最も大きくなる温度を選んだ。図5.2 に焼成温度と磁器の密度を示した。BaOとSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分比が大きくなるほど焼成温度は高くなり、密度も大きくなる。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (H12)は焼成温度1450℃で5.72g/cm<sup>3</sup>、BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (H14)は焼成温度1300℃で5.52g/cm<sup>3</sup>であった。破断面のSEM写真を写真5.1に示した。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>では板状の粒子が顕著に認められる。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>では棒状の粒子が観察される。

#### 5. 3. 2 誘電特性

図5.3、図5.4、及び図5.5にBaTiO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>系の $\epsilon_r$ 、 $\tau_k$ 、及びQと $\tau_f$ を示した<sup>10,11)</sup>。誘電率はBaTiO<sub>3</sub>の近くで1000以上になる。全般的にSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の成分比が大きくなると誘電率は小さくなるが、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の少ない領域、すなわちBaO-TiO<sub>2</sub>系に近い領域ではBaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>の近傍で極小値になっている。BaO·3TiO<sub>2</sub>とSm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を結ぶ線上でみるとBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の近くで極大になり、 $\epsilon_r$ は80以上の値になる。誘電率の温度係数 $\tau_k$ はBaの成分比xが小さい範囲では負の値をとるがxが大きくなるにしたがって絶対値は小さくなりBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>組成のあたりで負から正に変わる。試料番号H23、H17、H14、H11とxの値が大きくなるにしたがい、誘電率は72~84と大きな変化が無いのに比べ $\tau_k$ は-599から+128ppm/℃と大きく変化している。Q値はBaO-TiO<sub>2</sub>系ではTiO<sub>2</sub>の組成比が大きくなるほど大きい。Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系ではQ値は約100と低い。BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>とBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>を結ぶ線の近傍で高い値をとる。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>とBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の近傍組成の誘電特性を表5.2に示した。試料番号、 $\epsilon_r$ 、 $\tau_f$ 、 $\tau_k$ 、Q値などを図5.6から図5.10に示した。図5.10からわかるようにBaOの値が0.1~0.2の範囲の特定の組成比のときQが大きくなっているのがわかる。BaOが0~0.1の範囲と0.2より大きい範囲ではQが低く共振波形が不明瞭になって誘電体共振器法では測定できない。図5.7に誘電率の値を示した。図5.7中のx印はQが低く誘電体共振器法で測定できなかったことを示している。TiO<sub>2</sub>-BaO系のTiO<sub>2</sub>が0.75と0.8の組成物に比べSmO<sub>3/2</sub>の組成比が大きくなるほど誘電率が増加し、SmO<sub>3/2</sub>の組成比が0.3の近傍で80になる。共振周波数の温度係数 $\tau_f$ を図5.8に示した。SmO<sub>3/2</sub>の値が0.2~0.35の範囲で $\tau_f$ が負

表5.1 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の誘電特性

試 番	組成 (mol%)			融 点 (°C)	密 度 g/cm <sup>3</sup>	ε, tanδ		τ <sub>k</sub> (ppm/°C)	Q	f <sub>o</sub>		τ <sub>i</sub> (ppm/°C)
	BaO	SmO <sub>1.5</sub>	TiO <sub>2</sub>			1MHz				(GHz)		
H1	40.0	0	60.0	1300	5.26	1800	1631	4451	n. d.			
H2	37.4	13.1	49.5	1400	5.85	3320	397	5092	n. d.			
H3	36.4	18.2	45.5	1400	5.96	1538	156	-3920	n. d.			
H4	30.0	0	70.0	1300	4.77	105	96	550	n. d.			
H5	28.6	9.5	61.9	1250	5.30	236	298	4630	n. d.			
H6	26.6	23.0	50.4	1350	5.79	248	396		n. d.			
H7	25.0	33.3	41.7	1500	5.99	492	392	-1100	n. d.			
H8	25.0	0	75.0	1300	4.56	47	3	-321	3460	2.7		141
H9	20.0	0	80.0	1250	4.43	38	29	74	2840	3.0		14
H10	19.1	9.5	71.4	1250	4.88	51	1	-48	4070	2.6		18
H11	17.9	21.4	60.7	1300	5.54	79	19	128	650	2.5		23
H12	16.7	33.3	50.0	1450	5.72	47	3	-433	2330	2.9		196
H13	15.4	46.2	38.5	1500	6.01	70	358	-644	n. d.			
H14	12.5	25.0	62.5	1300	5.52	77	2	-49	3540	2.2		21
H15	0	10.0	90.0	1300	4.34	63	5	-479	12040	2.3		218
H16	9.5	9.5	81.0	1300	4.72	62	28	-206	200	2.5		161
H17	8.6	27.6	63.8	1300	5.60	81	4	-210	290	2.4		43
H18	7.9	42.5	49.6	1500	5.94	56	2	-653	420	2.9		283
H19	7.1	57.1	35.7	1500	5.99	26	44	-337	n. d.			
H20	3.6	54.6	41.8	1550	6.06	32	50	-363	496	3.7		-21
H21	0	9.5	90.5	1300	4.56	96	3	-805	188	2.1		
H22	0	18.2	81.8	1350	4.88	86	5	-772	113	2.0		
H23	0	33.3	66.7	1350	5.49	72	7	-599	60	2.6		
H24	0	50.0	50.0	1550	5.82	60	6	-767	90	3.0		
H25	0	57.1	42.9	1550	6.08	35	22	-446	632	3.6		
H26	0	66.7	33.3	1550	5.98	15	32	-120	40	5.2		
H27	15.0	27.4	57.5	1300	5.54	92	3	18	2830	2.3		-5
H28	15.0	25.0	60.0	1300	5.62	84	3	8	2910	2.3		-4
H29	15.0	21.5	63.5	1300	5.34	84	4	6	3160	2.4		-3
H30	12.5	30.0	57.5	1300	5.71	82	3	28	2300	2.3		-17
H31	13.7	29.0	57.3	1350	5.70	82	4	20	3790	2.3		-11
H32	13.9	26.1	60.0	1350	5.60	75	9	13	3560	2.4		-5

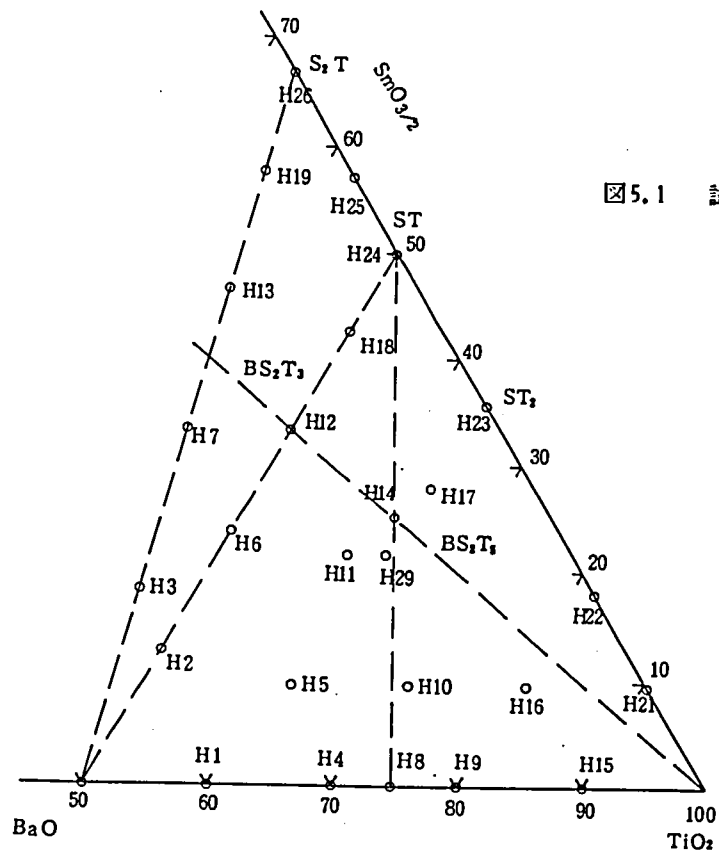


図5.1 試料番号

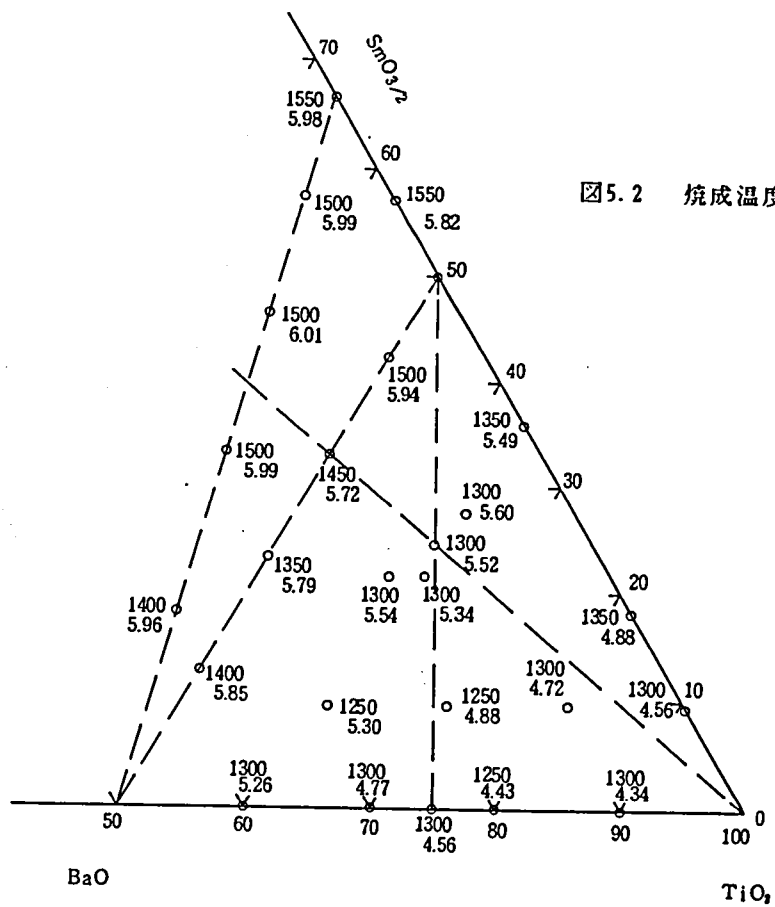


図5.2 焼成温度と密度

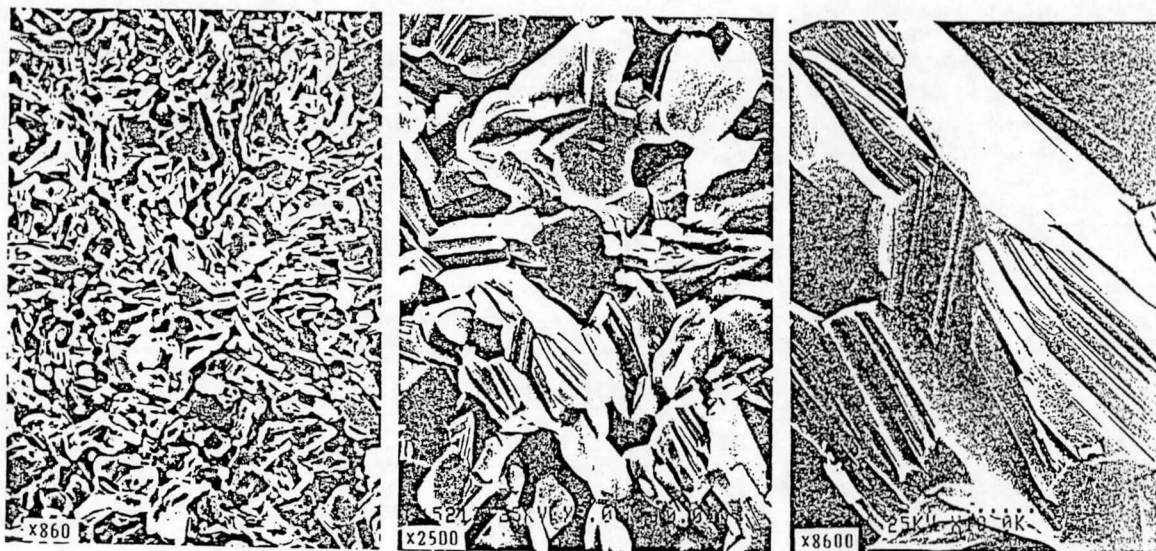


写真5.1  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 破断面のSEM 写真

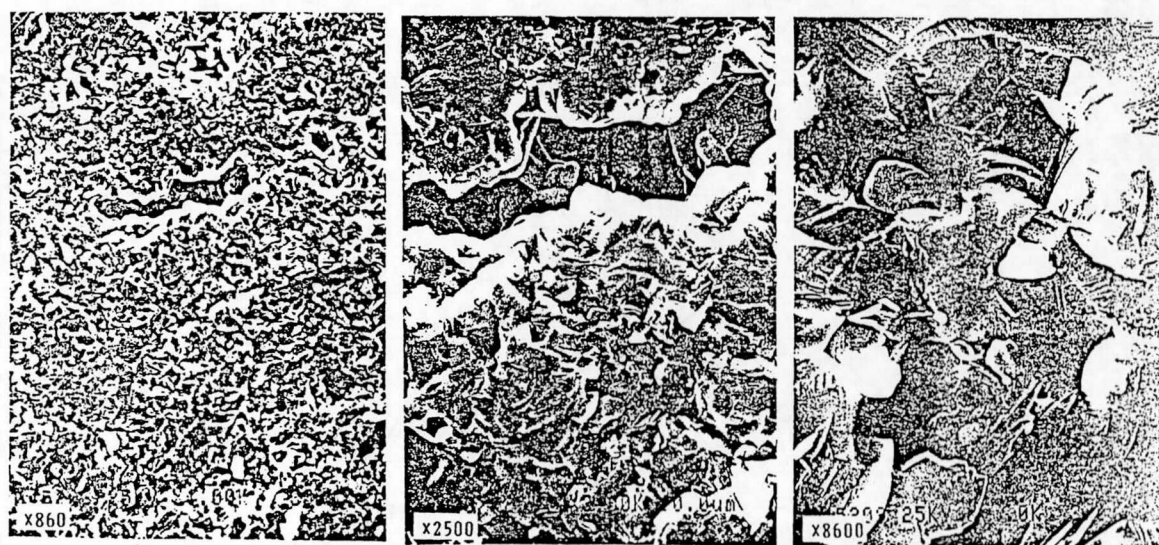
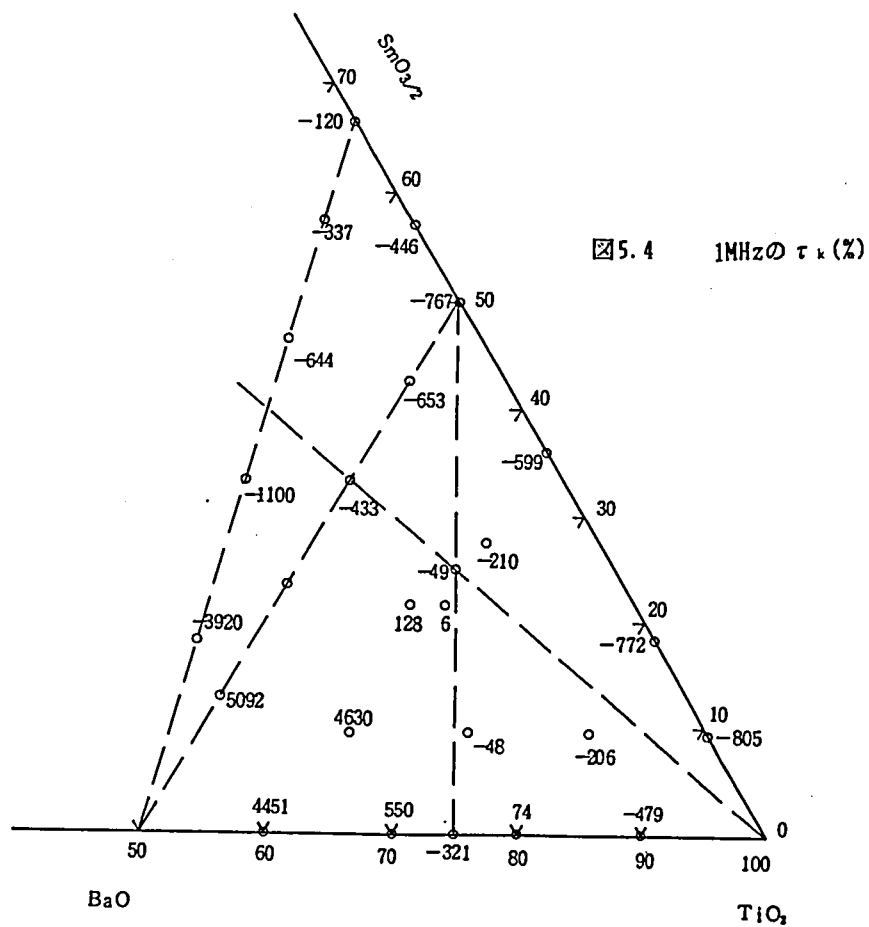
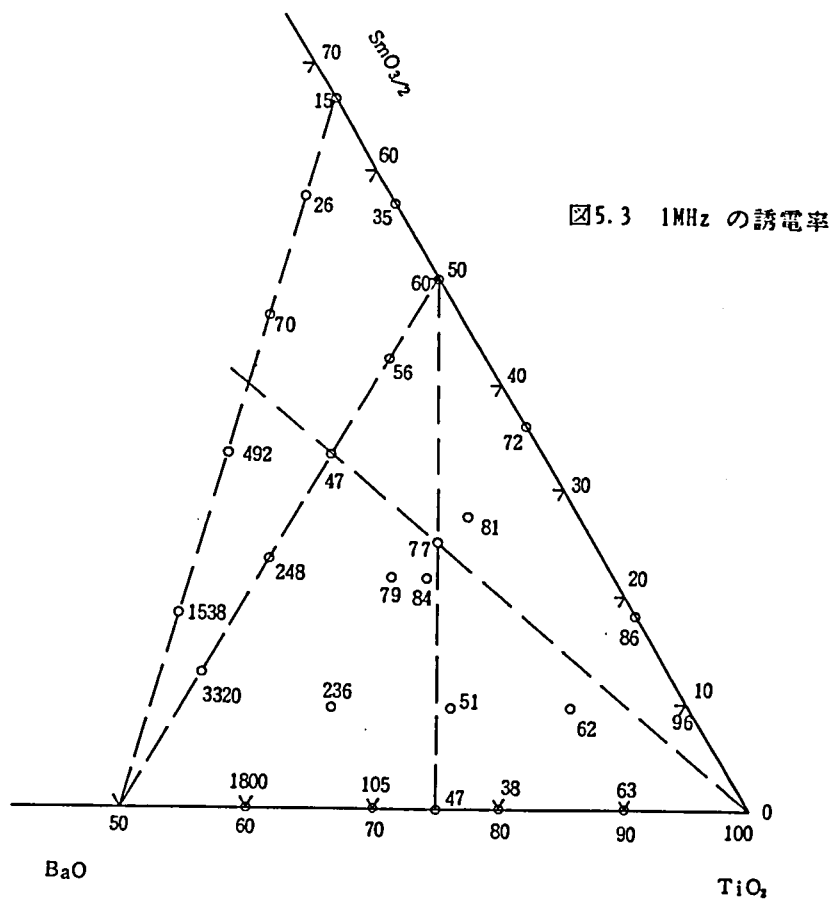


写真5.2  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 破断面のSEM 写真





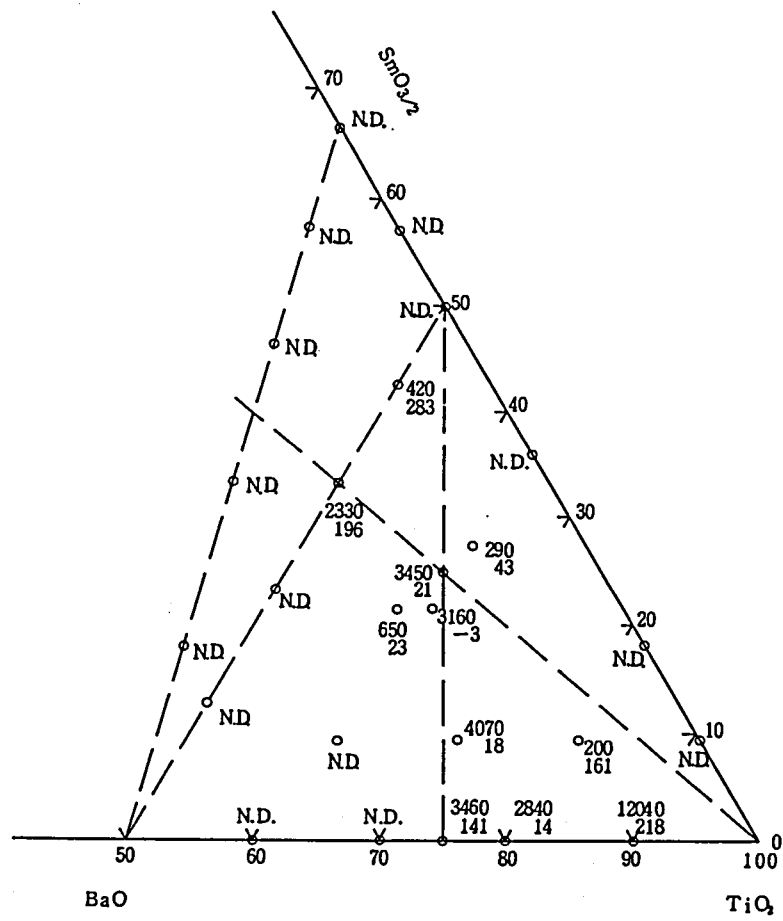


図5.5 マイクロ波帯(2~3GHz)のQと $\tau_r$  (ppm/℃)

表5.2 BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の誘電特性

試 料 番 号	組成 (mol%)			$\epsilon_r$		Q	F <sub>0</sub> (GHz)	$\tau_r$ (ppm/C)	$\tau_k$ (ppm/C)
	BaO	SmO <sub>1.5</sub>	TiO <sub>2</sub>	1MHz	2-3GHz				
1	5.0	40.0	55.0	79	n. d.	—	—	—	-236
2	17.5	37.5	45.0	78	n. d.	—	—	—	-1400
3	15.0	37.5	47.5	41	35	1340	3.3	200	-375
4	12.5	37.5	50.0	46	41	680	3.0	—	-690
5	17.5	33.5	49.0	52	n. d.	—	—	—	-472
6	15.0	33.5	51.5	49	41	1700	3.0	-20	-335
7	12.5	33.5	54.0	63	60	1160	2.6	76	-179
8	10.0	33.5	56.5	86	n. d.	—	—	—	-56
9	5.0	33.5	61.5	86	n. d.	—	—	—	-329
10	15.0	30.0	55.0	59	52	2510	2.6	-19	-74
11	12.0	30.0	57.5	82	80	2300	2.3	-17	28
12	20.0	27.5	52.5	98	n. d.	—	—	—	3157
13	17.5	27.5	55.0	90	n. d.	—	—	—	860
14	15.0	27.5	57.5	92	75	2830	2.5	-5	18
15	12.5	27.5	60.0	83	79	1840	2.3	0	-13
16	10.0	27.5	62.5	91	82	360	2.2	5	-123
17	5.0	27.5	67.5	80	n. d.	—	—	—	-412
18	17.5	25.0	57.5	102	n. d.	—	—	—	674
19	15.0	25.0	60.0	84	75	2910	2.3	-4	8
20	12.5	25.0	62.5	77	77	3490	2.2	21	-50
21	20.0	21.5	58.5	124	n. d.	—	—	—	1500
22	17.5	21.5	61.0	82	74	330	2.3	—	-82
23	15.0	21.5	63.5	75	65	3160	2.4	-3	6
24	12.5	21.5	66.0	77	74	1560	2.4	44	-89
25	10.0	21.5	68.5	79	69	250	2.4	—	-215
26	5.0	21.5	73.5	80	n. d.	—	—	—	-475
27	22.5	15.5	62.0	115	n. d.	—	—	—	1638
28	17.5	15.5	67.0	63	58	3525	2.6	11	-27
29	15.0	15.5	69.5	67	59	3180	2.6	15	-37
30	12.5	15.5	72.0	73	65	830	2.4	75	-153
31	5.0	15.5	79.5	88	n. d.	—	—	—	-564
32	22.5	10.0	67.5	64	n. d.	—	—	—	-37
33	17.5	10.0	72.5	53	57	4190	2.8	14	-28
34	15.0	10.0	75.0	58	54	670	2.6	—	-91
35	12.5	10.0	77.5	64	56	270	2.6	-218	-218
36	5.0	7.5	87.5	79	n. d.	—	—	—	-633
37	25.0	5.0	70.0	69	n. d.	—	—	—	220
38	20.0	5.0	75.0	48	45	4330	2.9	28	-57
39	15.0	5.0	80.0	55	50	650	2.7	—	-154
40	20.0	25.0	55.0	137	n. d.	—	—	—	3980

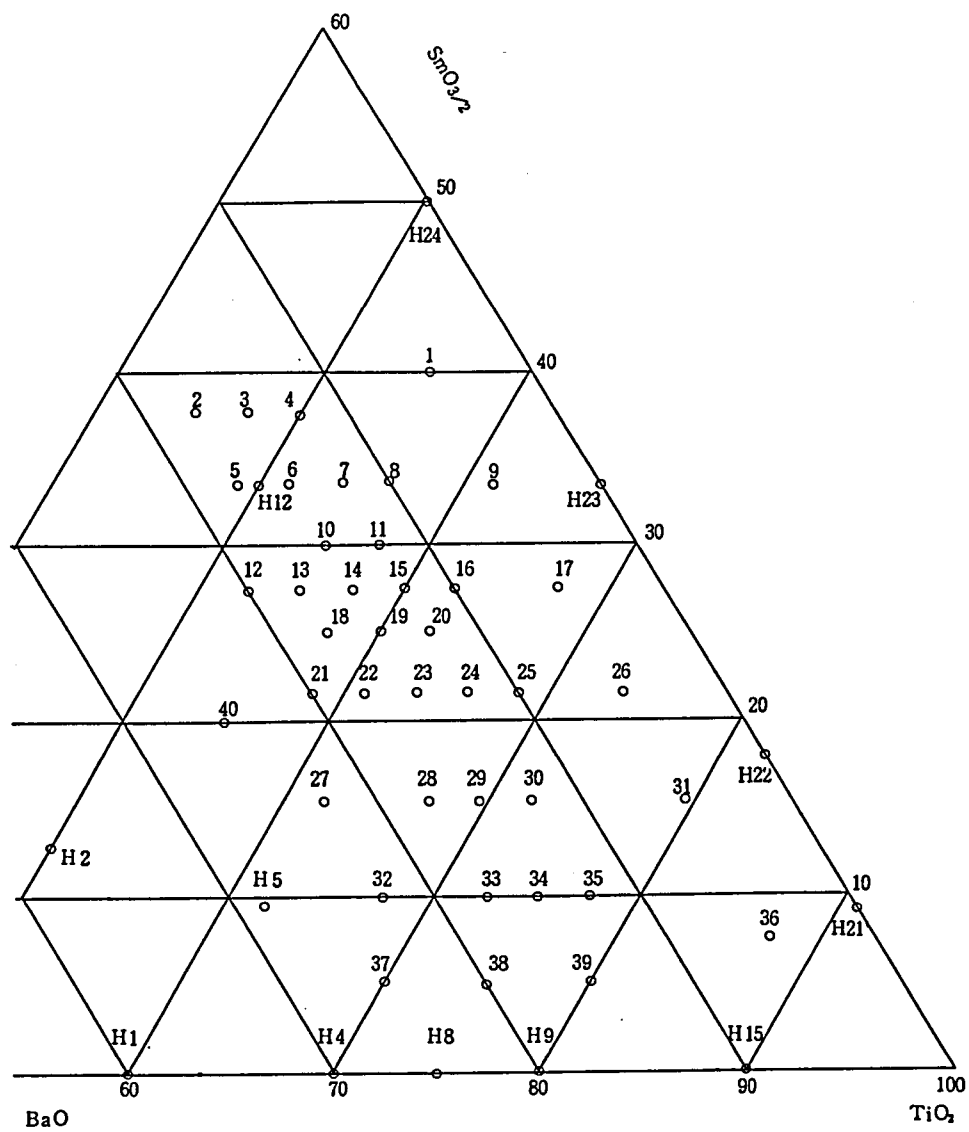


図5.6 試料番号

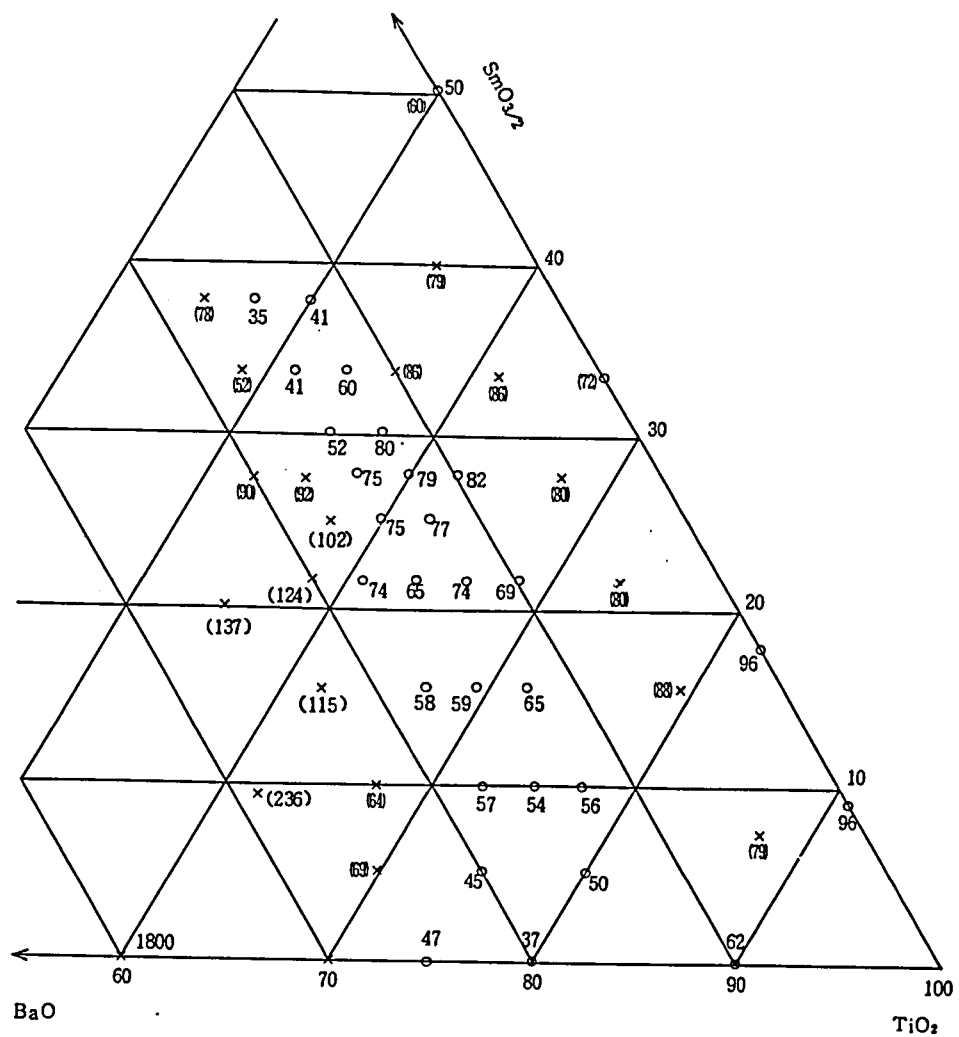


図5.7 マイクロ波帯(2~3GHz)の $\epsilon_r$   
( ) は1MHzの値

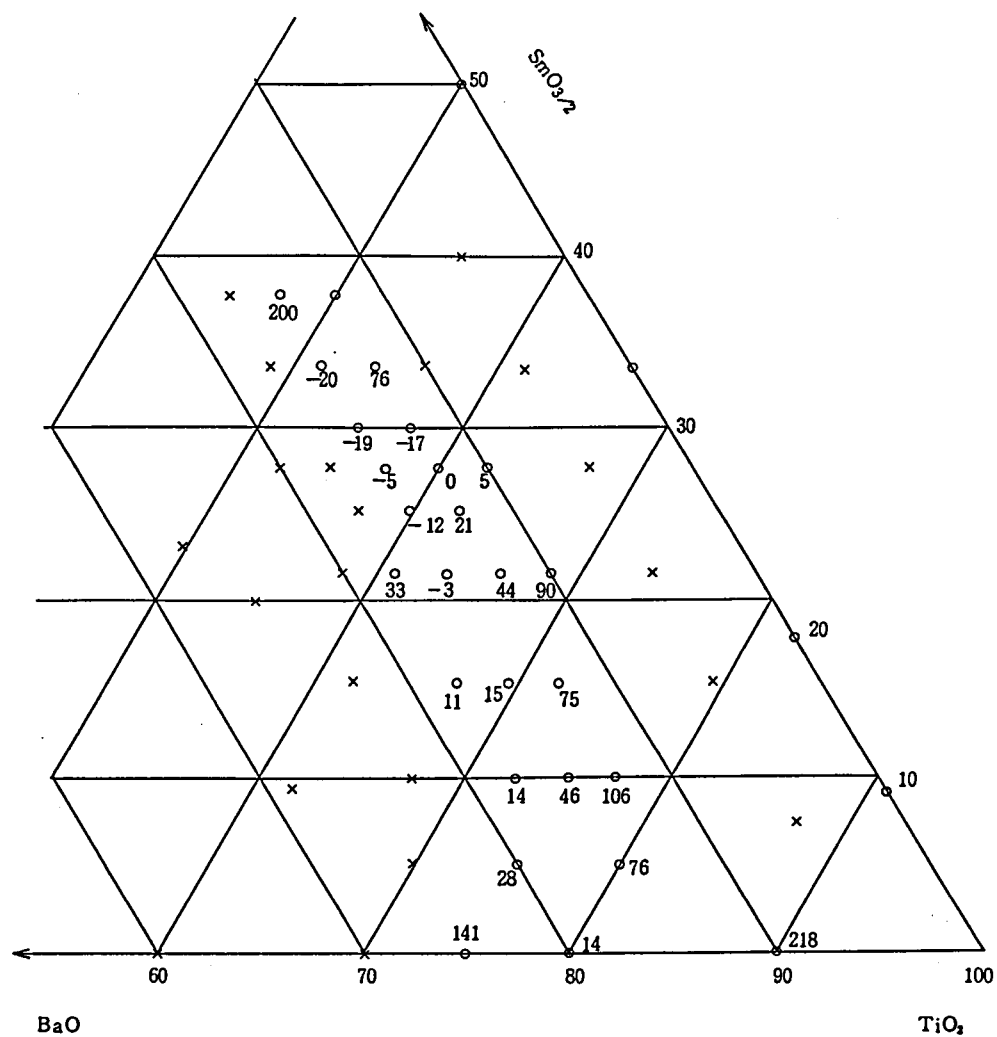


図5.8 マイクロ波帯(2~3GHz)の $\tau_r$  (ppm/°C)

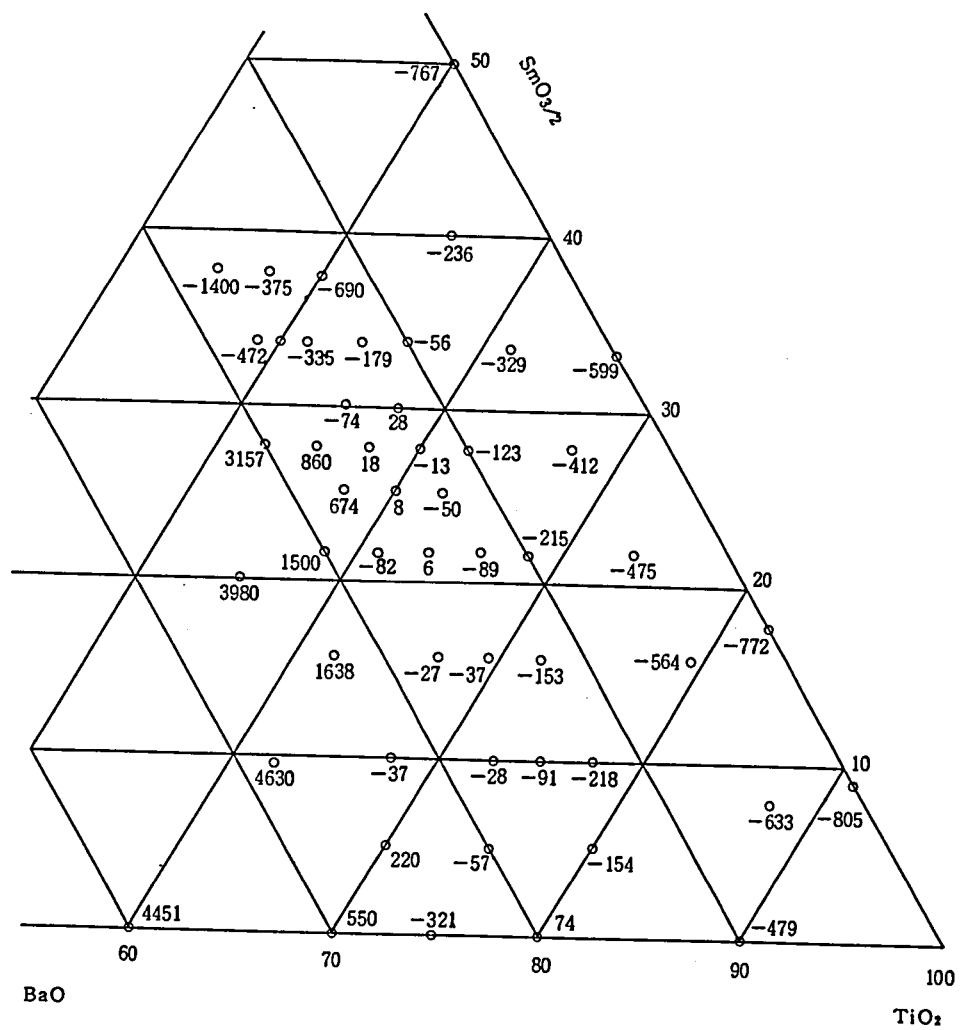


図5.9 1MHz の誘電率の温度係数

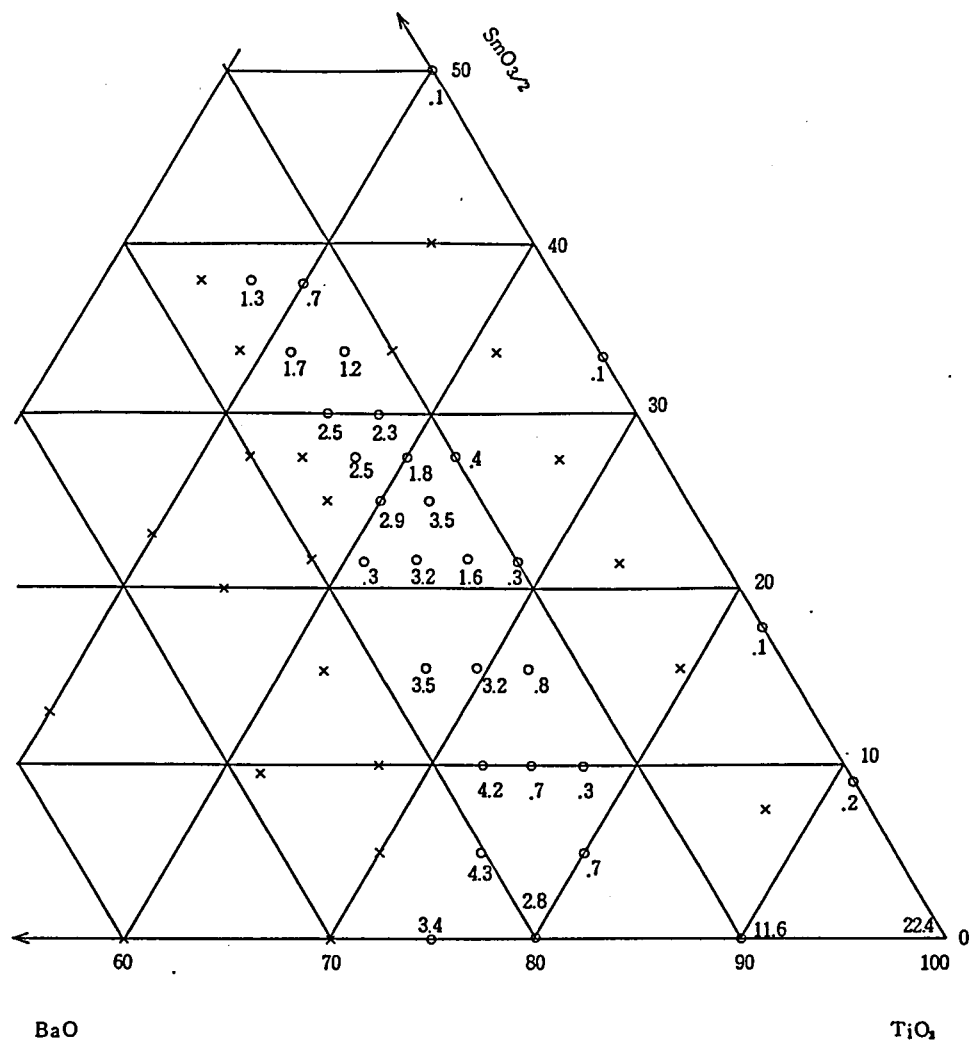


図5.10 マイクロ波帯(2~3GHz)の $Q$  (x10000)

になっているのがわかる。前述したように一般に誘電率が大きくなると $\tau_r$ は正で値が大きくなる傾向にあるが、BaO-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系ではSmO<sub>3/2</sub>の組成比が0.2~0.35の範囲で誘電率は大きくなっているのに反し、 $\tau_r$ の値は負になっている。BaOとSmO<sub>3/2</sub>とTiO<sub>2</sub>の組成比が12.5/27.5/60のとき $\tau_r$ がほぼ零の値が得られる。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>近傍の組成をさらに細かく変えたときの $\epsilon_r$ 、Q、及び $\tau_r$ の値を表5.3及び図5.11と図5.12に示した。図5.11からわかるように $\tau_r$ がほぼ零になる組成の近傍で誘電率が75~80、Qが約3500の特性を持つものが得られた。図5.12は共振周波数を4GHzにして、誘電特性を調べた結果である。 $\epsilon_r=65$ 、 $\tau_r=-3\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 、 $Q=3160$ の特性を持つものがある。

### 5. 3. 3 熱膨張係数

30~300 $^\circ\text{C}$ の範囲で熱膨張係数を測定した。試料の長さは7.5mmとした。組成比が12.5/25/62.5(BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>)では30 $^\circ\text{C}$ ~150 $^\circ\text{C}$ の範囲で6.4ppm/ $^\circ\text{C}$ 、150~300 $^\circ\text{C}$ の範囲で7.5ppm/ $^\circ\text{C}$ であった。組成比が15/21.5/63.5の試料では30~150 $^\circ\text{C}$ の温度範囲で6.8ppm/ $^\circ\text{C}$ 、150 $^\circ\text{C}$ ~300 $^\circ\text{C}$ の範囲で9.6ppm/ $^\circ\text{C}$ であった。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>では $\tau_r=21\text{ppm}/^\circ\text{C}$ であるから誘電率の温度係数は $\tau_r=-\tau_k/2-\alpha_1$ の関係から $\tau_k=-54.8\text{ppm}/^\circ\text{C}$ と見積もることができる。1MHzで実測したみかけの誘電率温度係数は-49ppm/ $^\circ\text{C}$ であるから、熱膨張の効果を補正すると真の $\tau_k$ は-56ppm/ $^\circ\text{C}$ となり $\tau_r$ から求めた値と良く一致している。

### 5. 3. 4 X線回折

作成した試料を粉末X線回折により生成相を解析した。BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系でBaNd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>とBaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の粉末X線回折図形が報告されている。本実験で得られたBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>とBaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>のX線回折図形はそれらのNd系の回折図形と類似の形をしている。図5.13にNd系とSm系のX線回折図形を示した。BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>をA相、BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>をB相として、生成している相を図5.14に示した。BaOの成分比が10~20%の間では広い範囲でB相が観察される。TiO<sub>2</sub>が50%以下になるとA相が生成する。TiO<sub>2</sub>が50~55%のところではA、B相の両方が観察される。SmO<sub>3/2</sub>が20%以下でBaOが20%を越えるとBa<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub>が観察される。B相が生成する領域とQ値が大きい領域はほぼ一致してい。A相が現れる範囲ではB相と比べるとQ値は低くなっている。BaOの組成比が小さい領域ではSm<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の生成が観察され、Q値は



表5.3 BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>近傍組成の誘電特性

試 料 番 号	組成 (mol%)			$\epsilon_r$		Q	F <sub>o</sub> (GHz)	$\tau_f$ (ppm/C)
	TiO <sub>2</sub>	SmO <sub>1.5</sub>	BaO	1MHz	2-3GHz			
54	52.9	31.9	15.1	60	62	2167	2.7	
55	54.2	30.5	15.3	66	67	2713	2.6	
56	55.6	29.1	15.4	76	78	394	2.4	
57	57.3	29.1	13.7	82	83	3794	2.3	-11
58	58.6	27.6	13.8	80	79	3445	2.3	-7
59	60.0	26.1	13.9	75		3561	2.4	-5
60	61.7	26.1	12.2	79	80	2948	2.3	21
61	63.2	24.6	12.3	78	78	3074	2.4	
62	64.6	23.0	12.4	76	76	3566	2.4	
63	66.4	23.0	10.7	81	84	4070	2.3	
64	67.9	21.4	10.7	80	81	3220	2.3	
65	69.4	19.8	10.8	77	79	2622	2.3	

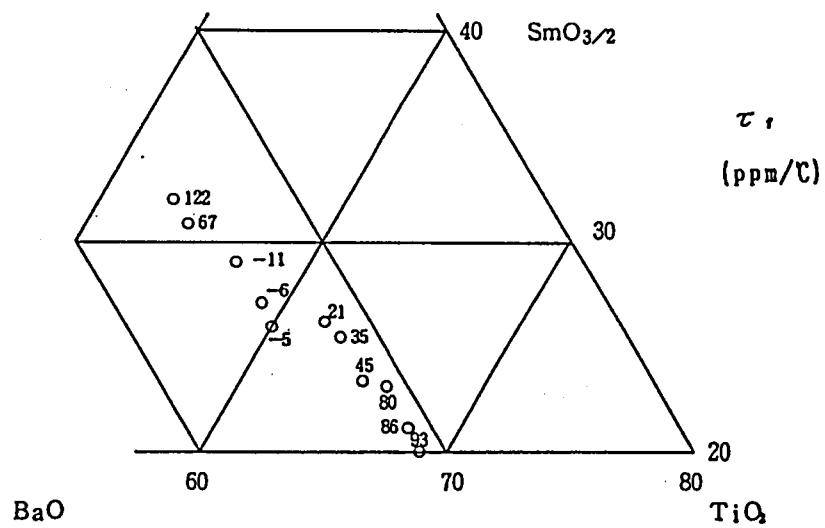
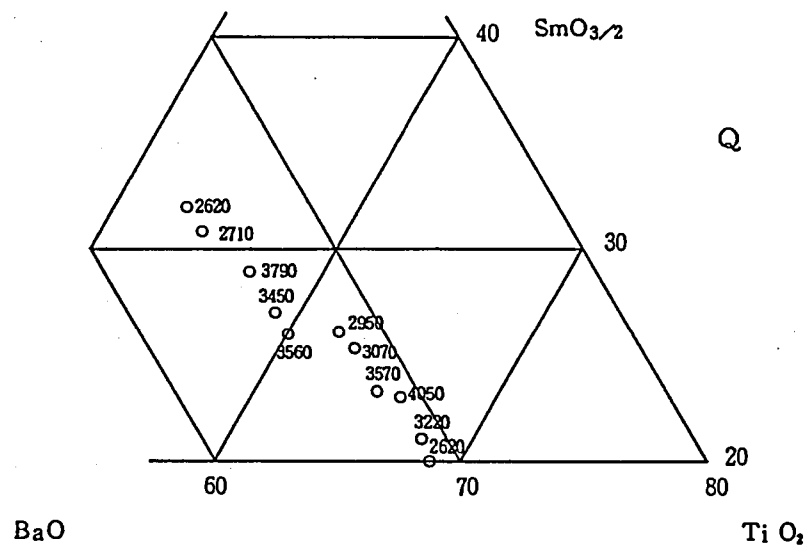
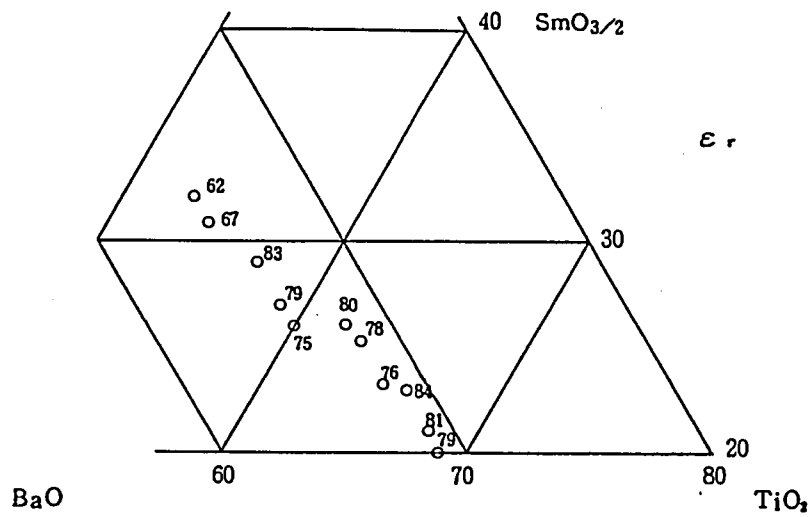


図5.11  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 近傍組成の誘電特性

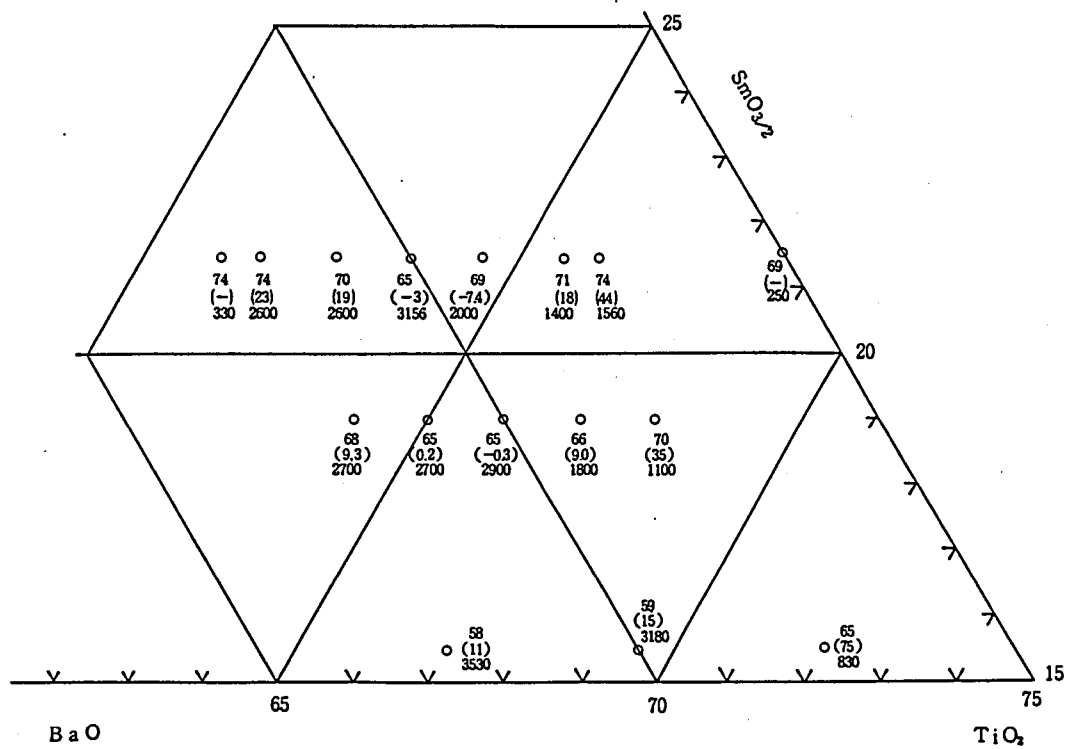


図5.12 4GHzの誘電特性

上から $\epsilon_r$ 、 $\tau_r$  (ppm/°C)、 $Q$ の順

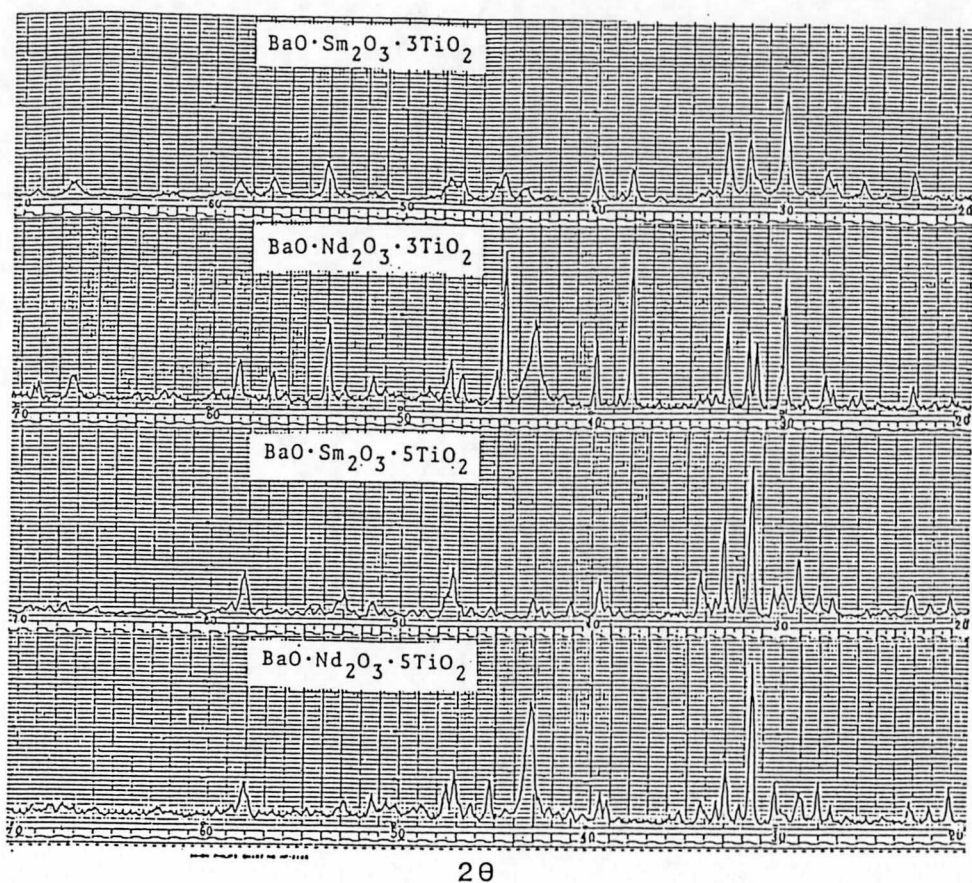
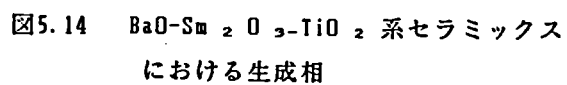


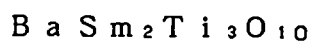
図5.13  $\text{BaO}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  系と  $\text{BaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  系のX線回折図形の比較



低い。写真5.1 に示したように $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ では板状の粒子が生成している。

$\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ では棒状の粒子が生成している。これらの粒子は、それぞれ

$\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ の結晶の特徴を表していると思われる。写真5.2 (a)と(b)に $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ の電子線回折図形を示した。X線回折と電子線回折の結果より求めた結晶系及び格子定数は下記の通りである。

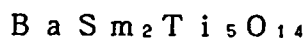


三斜晶系

$$a = 7.245 \quad \alpha = 81.7$$

$$b = 7.774 \quad \beta = 93.3$$

$$c = 6.983 \quad \gamma = 93.3$$



単斜晶系

$$a = 7.624$$

$$b = 22.78 \quad \beta = 108.1$$

$$c = 7.353$$

#### 5. 4 まとめ

$\text{BaO}-\text{Sm}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 系において特定の組成範囲で誘電率が大きく( $\sim 80$ )、共振周波数の温度係数が小さく( $\sim 0\text{ppm}/^\circ\text{C}$ )、かつ誘電損失の小さい値( $Q = 3500$ )を持つ磁器組成物が見つかった。またこの系に新しい化合物  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ が存在していることを見つけた。第3章で示したように一般的に大きい誘電率を持つ物質ほどその温度係数は負の大きな温度係数を持ちやすい。また負の温度係数の単なる複合化では温度係数を改善することはできない。したがって $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ もしくはその近傍の組成を持つ化合物が存在し、上記の優れた特性を与えているものと思われる。

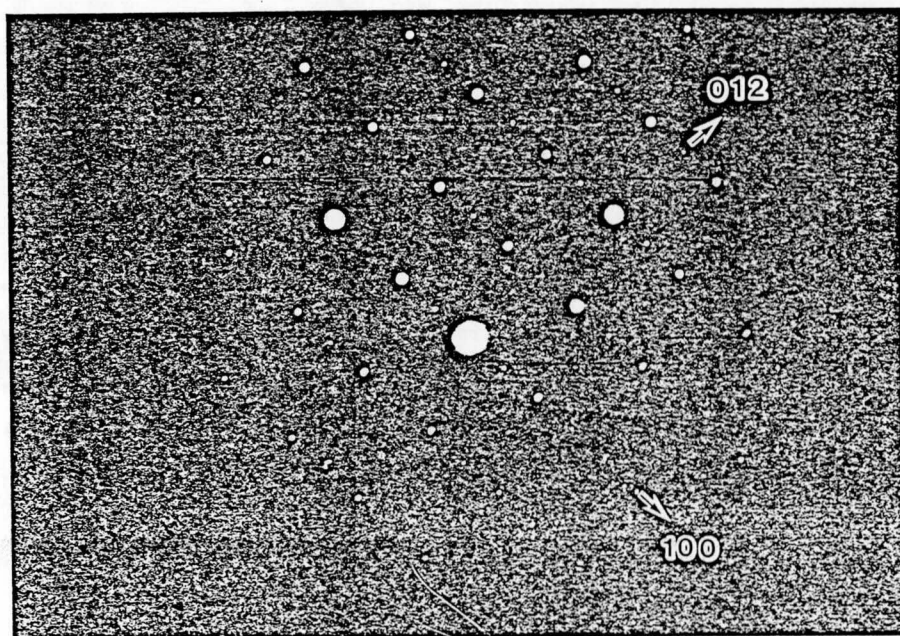
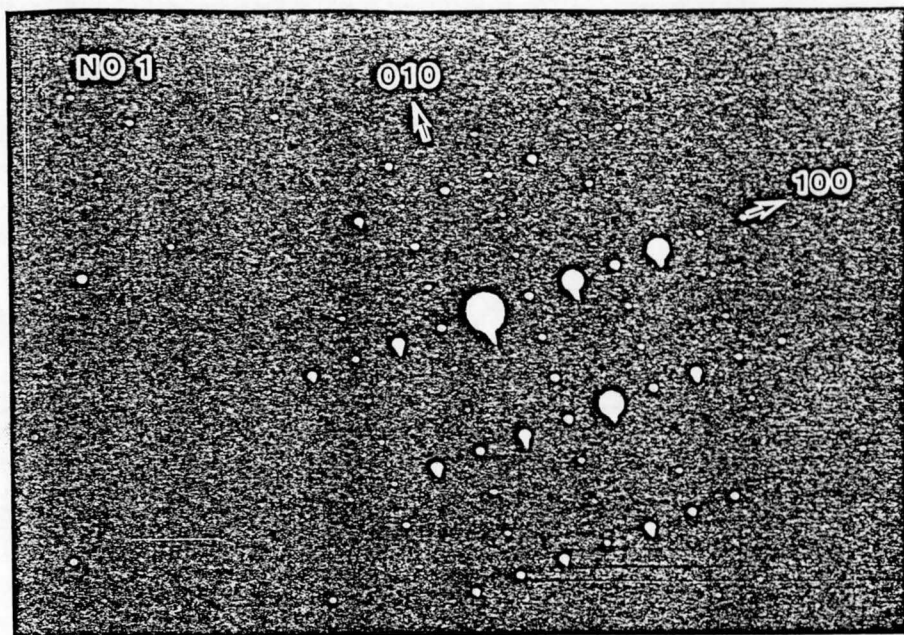


写真5.3(a)  $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  の電子回折写真

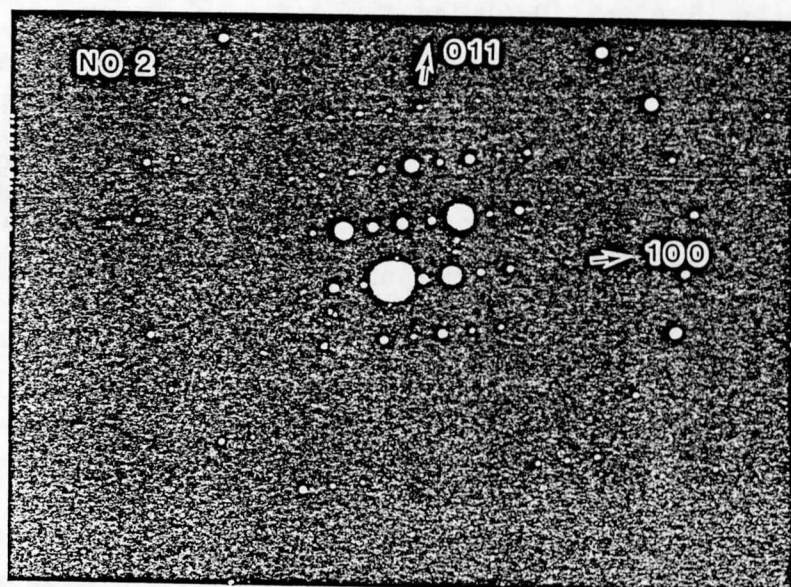
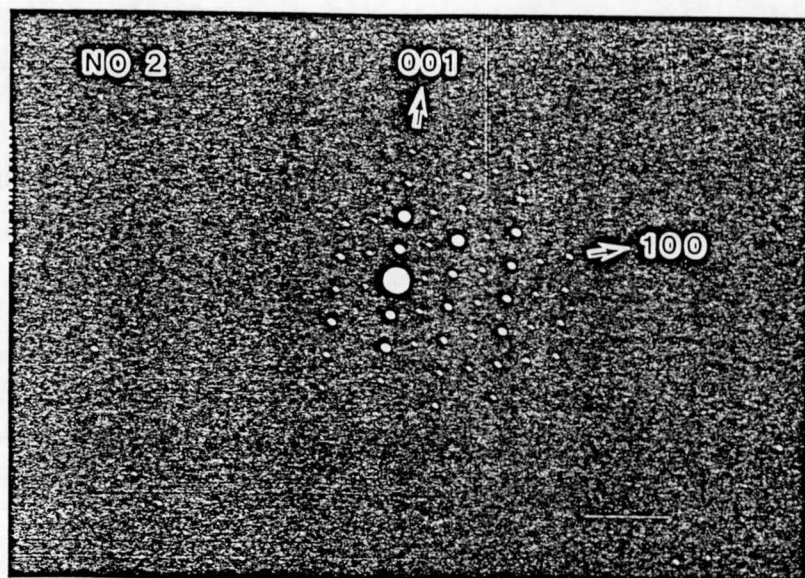


写真5.3(b) BaSm<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub>の電子回折写真



## 参考文献 ( 5 章 )

- 1) D.J.Masse, R.A.Purcel, D.W.Ready, E.A.Maguire, and C.P.Hartwig, "New Low Loss High-K Temperature-Compensated Dielectric for Microwave Applications", Proc. IEEE, 59[11] pp.1628-1629(1971).
- 2) H.M.O'Bryan, Jr., J.Thomson, Jr., and J.K.Plourde, "A New BaO-TiO<sub>2</sub> Compound with Temperature-Stable High Permittivity and Low Microwave Loss", J. Am. Ceram. Soc., 57, pp.450-453(1974).
- 3) J.K.Plourde, D.F.Linn, H.M.O'Bryan, Jr., and J.Thomson, Jr., "Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> as a Microwave Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 58[9-10] pp.418-420(1975).
- 4) H.N.Bunting, G.Shelton, and A.S.Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectrics", J. Am. Ceram. Soc., 30 [4] pp.114-125 (1947).
- 5) S.Maruzullo and E.N.Bunting, "Dielectric Properties of Titania or Tin Oxide Containing Varying Properties of Rare-Earth Oxide", J. Am. Ceram. Soc., pp.40-41, Jan.1958.
- 6) G.Gregory J.McCarthy, W.B.White, and R.Roy, "Samarium Titanates, Strontium, Samarium Titanates, and the Question of the Existence of Divalent Samarium in Oxide", Inorg Chem., 8[6] pp.1236-1239(1969).
- 7) D.Kolar, Z.Stadler, S.Gaberscek, and D.Suvorov, "Ceramic and Dielectric Properties of Selected Compositions in the BaO-TiO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System", Ber.Dt.Keram.Ges., 55, pp.346-348(1978).
- 8) K.Wakino, K.Minai, and H.Tamura, "Microwave Characteristics of (Zr, Sn)TiO<sub>4</sub> and BaO-PbO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Dielectric Resonator", J. Am. Ceram. Soc., 67[4] pp.278-281(1984).
- 9) D.Kolar, S.Gaberscek, B.Volavsek, H.S.Parker, and R.S.Roth, "Synthesis and Crystal Chemistry of BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, BaNd<sub>2</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>14</sub> and Nd<sub>4</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>24</sub>", J.Solid State Chemistry, 38, pp.158-164(1981).
- 10) 大内宏、河島俊一郎、西田正光、上田一朗: "BaO-TiO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系磁器の誘電的性質"、昭和55年電気関係学会関西支部連合大会、G5-10.
- 11) 河島俊一郎、西田正光、上田一朗、大内宏: "マイクロ波誘電体材料とその応用"、チタン酸バリウム実用化研究会、XXX-164-1036(1981).

## 第6章 誘電体共振器の応用

### 6. 1 まえがき

誘電体共振器の利用は周波数の帯域から約1GHz以下のいわゆるUHF帯<sup>1-6)</sup>と数GHz以上の周波数帯<sup>1, 7-10)</sup>でわけて考えることができる。また形態によって同軸型、ストリップ線路型、 $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器型に分類される<sup>1, 2)</sup>。

図6.1に各周波数帯の利用分野を示した。UHF帯(300MHz～3GHz)は自動車電話やパーソナル無線など車載用無線通信機器用に使用される、近年その利用度がたかまっている。携帯を目的としているので小型軽量であることが求められる。同軸型の誘電体共振器がおもに使用されている。4GHz以上の周波数帯はマイクロ波回線や衛星通信、衛星放送などに利用される。誘電体共振器は従来の空洞型共振器のかわりに使用され、より低損失と高安定度であることが要求され $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器が使用される。ストリップ線路型は損失は大きいが小型にできること、平面回路で構成される特徴がある。この章では、各種誘電体共振器の種類とその応用について述べる。

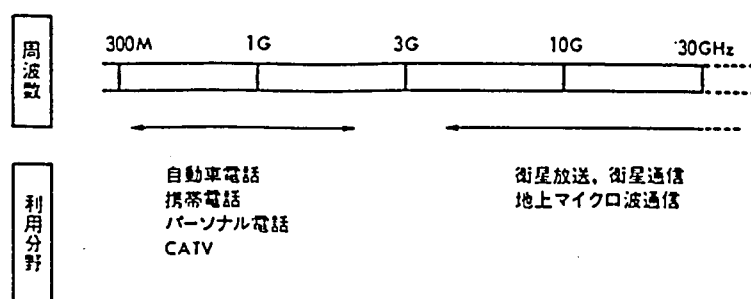


図6.1 マイクロ波帯の通信システムへの利用

### 6. 2 誘電体共振器の種類

#### 6. 2. 1 $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器

空洞共振器と同様に多数のモードが現れるが、 $TE$ モードの最低次 $TE_{01\delta}$ モードが主に使用される。形状を小さくでき、電磁界の放射損失が小さく、筐体の金属壁の影響を小さくできる。共振器としての特性はほとんどが使用される誘電体材料の特性でまゐる。基本共振モードと高次モードとの分離を大きくするために直径 $D$ と高さ $h$ の寸法を $h/D=0.4$ にして使用する。

## 6. 2. 2 同軸誘電体共振器

図 6. 2 に示すような同軸誘電体共振器において、一方を短絡面、もう一方を開放面とすると、伝送波長を  $\lambda_0$  として伝送線路長が  $\lambda_0/4$  の場合に共振がおこる。同軸共振器は主に 2GHz 以下の周波数帯で使用される。従来の空洞同軸共振器に比べ無負荷 Q 値をそれほど劣化させずに長さを  $1/(\epsilon_r)^{1/2}$  に比例して小さくできる。同軸共振器の特性インピーダンス  $Z_0$ 、無負荷 Q 値、 $Q_0$  は次式で表される。

$$Z_0 = \{60 / (\epsilon_r)^{1/2}\} \ln(b/a) \quad (6.1)$$

$$1/Q_0 = 1/Q_c + 1/Q_d \quad (6.2)$$

ここで、 $Q_c$  は次式で表される導体損失による Q 値で、 $Q_d$  は材料の Q 値である。

$$1/Q_c = \delta (1/a + 1/b) / \{2 \ln(b/a)\} \quad (6.3)$$

ここで、 $\delta$  は skin depth で金属の電気伝導度を  $\sigma$ 、透磁率を  $\mu$  として、

$\delta = 2/(\omega \mu \sigma)^{1/2}$ 、 $Q_d = 1/\tan \delta$  である。この式より  $b/a$  が 3.6 のとき Q 値は最大となり、外径  $b$  が大きくなるほど Q 値は大きくなることがわかる。

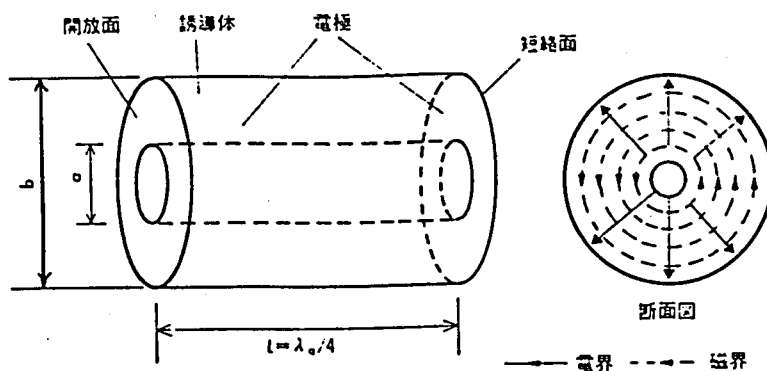


図6.2 同軸型誘電体共振器の構造電磁界の形態

図6.3 に無負荷Q値と外径bの関係を計算で求めた結果を示す。ここでは、材料の損失を無視し、電極の電気伝導度の値としては銀の値を用いた。現在金属の中では銀が最も電気伝導度が大きいので、図6.3 に示す無負荷Qは同軸型共振器の理論的な極限值といえる。直径はスプリアスや同軸型のTEMモードの乱れを考えると、線路長と同程度以上にすることは好ましくない。また、実用上外径bをできるだけ小さくすることが要求される。図6.3 では材料の誘

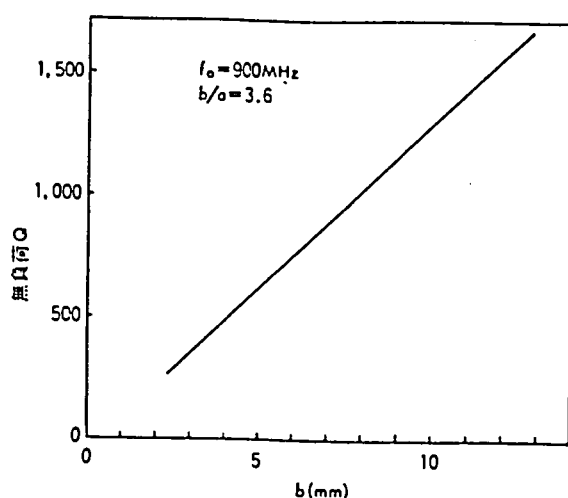


図6.3 外径bと無負荷Qの関係

電損失を無視したが、材料のQを10000と考えても、10%程度Q値が劣化する。実際の共振器では低損失材料と電気伝導度の高い銀電極を用いて、900MHzにおいて、無負荷Qが1200程度のものを作ることが可能である。

### 6. 2. 3 ストリップ線路共振器

図6.4に示すような誘電体基板上に長さが $(n/2)\lambda_0$ のストリップ線路を形成すると共振器になる。ここで $\lambda_0$ はストリップ線路の伝搬波の波長である。また、ストリップ線路の終端を短絡すると、 $\lambda_0/4$ で共振する共振器となる。共振器の無負荷Q値、 $Q_u$ は次式で表される。

$$1/Q_u = 1/Q_0 + 1/Q_d + 1/Q_r \quad (6.4)$$

ここで、 $Q_0$ は導体損失に基づくもの、 $Q_d$ は材料のQ値で

$$Q_d = 1/\tan \delta$$

$Q_r$ は放射損失によるものである。共振波長 $\lambda_g$ は次式で表される。

$$\lambda_g = \lambda_0/(\epsilon_w)^{1/2}$$

ここで、 $\lambda_0$ は真空中の波長で、 $\epsilon_w = 0.6 \sim 0.8 \epsilon_r$ である。ストリップ線路共振器は平面型であり、基板に誘電率の大きい材料を使うことにより、 $\lambda_0$ を小さくできるので小形化できるが、導体損失と放射損失が大きいため無負荷Q値、 $Q_u$ が小さくなる。

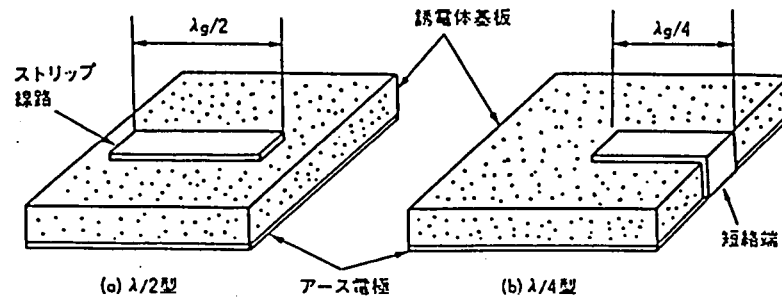


図6.4 ストリップ線路共振器の構造

#### 6. 2. 4 共振器の比較

デバイスや回路の要求によって共振器は使い分ける必要がある。前述の3種類の誘電体共振器の中では、平面回路であり、最も小形化が可能という点でストリップ線路共振器が優れており、次いで同軸共振器がよい。しかし、損失の点では、 $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器が損失を最も小さくできるという点で優れている。前述したように共振器の大きさは  $1 / \{(\epsilon_r)^{1/2} f_0\}$  に比例するので、周波数が低くなるほど共振素子の形状は大きくなる。一般に、無負荷Q値は周波数が高くなるほど低くなる。低損失でかつ小形の共振器という観点から同軸型共振器と $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器について、その大きさとQ値の周波数依存性を図6.5に示す。ここでは、同軸型共振器のQ値は外径bを長さLに等しいとし、誘電損失を無視して計算した。 $TE_{01\delta}$ モード誘電体共振器のQは、容器の導電損の影響を小さくでき、ほとんど誘電体のQ値で決まるので、材料のQ値の周波数依存性が共振素子の周波数依存性を決めることになる。図6.5には誘電率が30で12GHzでQ値が10000の材料を使ったと仮定して計算した。マイクロ波帯では誘電体セラミッ

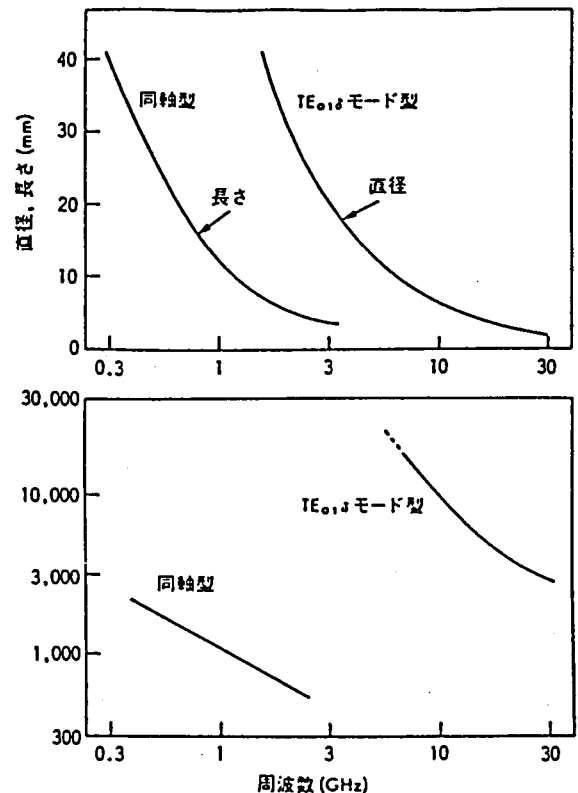


図6.5 同軸型誘電体共振器と $TE_{01\delta}$ 誘電体共振器の大きさとQの比較

クスの  $Q$  値は周波数に反比例することが経験的に知れている。しかし  $Q$  値が 10000 以上になってもこの関係が成立するかどうかは確かではない。12GHz で 10000 の材料でも、1GHz 以下の周波数での  $Q$  値を最大で 20000 程度と考えるとよいだろう。したがって、低損失材料を使えば、同軸型共振器の  $Q$  値への誘電体材料の影響は 10 分の 1 以下と考えるとよい。大きさの点では、図 6.5 からわかるように同軸共振器の方が小型化できるが、無負荷  $Q$  値は  $TE_{01\delta}$  モード共振器の方が大きくできる。 $TE_{01\delta}$  モードでは空洞共振器と比較されるので 10000 近い  $Q$  値が要求される。誘電率の大きい材料を使用することで小型化できるが、現在  $Q$  値が 10000 の材料では、誘電率が 30~40 程度であり、図 6.5 に示したように大きさの点から  $TE_{01\delta}$  モード共振器では 4GHz 以上の使用に適している。一方、同軸型誘電体共振器は  $TE_{01\delta}$  モードに比較して  $Q$  値が低い。直径が一定の場合は周波数が高い程、 $Q$  値が高くなるが、直径が長さよりも大きくなると  $TEM$  モードに他のモードが混入したり、スプリアスの影響がでてくる。このため高周波になり、長さが短くなると直径も小さくする必要があり、結果として  $Q$  値が小さくなる。したがって、 $Q$  値の点から同軸共振器は 2GHz 以下の使用に適している。同軸型の場合、誘電率が 90 程度の  $Q$  値の低い材料でも用途によっては使用でき、図 6.5 に示したよりも 20~30% 寸法の小さい共振素子が可能である。

### 6. 3 誘電体フィルタ

#### 6. 3. 1 原理

一般に、フィルタを設計する場合図 6.6 に示すローパス・プロットタイプ・フィルタ (L P P) を用いて行う。このフィルタの素子値  $g_k$  は、Maximally Flat 型と Tchebisheff 型について詳しく計算されている。バンドパスフィルタ (B P F) を設計する場合、この L P P の周波数変換すればよい。誘電体共振器を用いた B P F は共振器のスロープパラメータを求め、前期の L P P による手法により集中定数的に解くことができる。また、実験的に求める手法として、伝送線路と共振器の結合

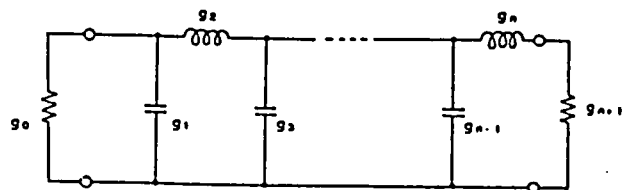


図6.6 フィルタの等価回路

度を示す外部  $Q$ 、 $Q_{ext}$  および共振器の結合係数  $k$  を測定することにより、下記の式から設計する手法もある。ここで  $W$  は比帯域幅、 $\omega_1'$  は基準角周波数である。

$$(Q_{ext})_{IN} = g_0 g_1 \omega_1' / W \quad (6.6)$$

$$(Q_{ext})_{OUT} = g_n g_{n+1} \omega_1' / W \quad (6.7)$$

$$k_{j, j+1} = W / \{ \omega_1' (g_j g_{j+1})^{1/2} \} \quad (6.8)$$

### 6. 3. 2 同軸型誘電体共振器フィルタの設計上の問題点

同軸型誘電体 B P F は 2GHz 以下の周波数範囲において、他のフィルタに比べ挿入損失が小さく、小型軽量でしかも量産性に優れ、価格も安いなどの理由から、自動車電話システムのアンテナ共用器やパーソナル無線システム等の移動通信システムの B P F として使われる。同軸型誘電体共振器を用いて B P F を構成する場合、問題となる点は、

- 1) 共振器の結合方法
- 2) 共振周波数の調整方法
- 3) スプリアス抑制方法

である。次にそれぞれについて述べる。

#### (1) 共振器の結合方法

結合方法としては、容量結合と磁界結合があり、容量結合には図 6.7(a) に示すようにセラミックコンデンサを用いたものや、(b)、(c) のように誘電体基板（アルミナ基板やテフロン基板）上にパターンによるギャップ容量を一体化して実現したものが用いられている。磁界結合の場合は、共振器の距離により結合度を変化させている。いずれの場合も、いかに結合度を精度よく制御するかが問題となる。

#### (2) 共振周波数の調整方法

誘電体セラミックスを用いる場合、誘電率と寸法精度のばらつきから、はじめから共振周波数を合わせることは難しい。共振周波数の調整方法としては、

- a. 共振器長を変える、
- b. 共振器開放端付加容量を変える、

ことが考えられる。図 6.7(a) の方法は共振器の開放端部の外部導体や誘電体部分をトリミングすることにより共振周波数を合わせるものである。(b) の方法は共振器の開放端側の内部導体と短絡側の容量を変化させて、共振周波数を変化させる

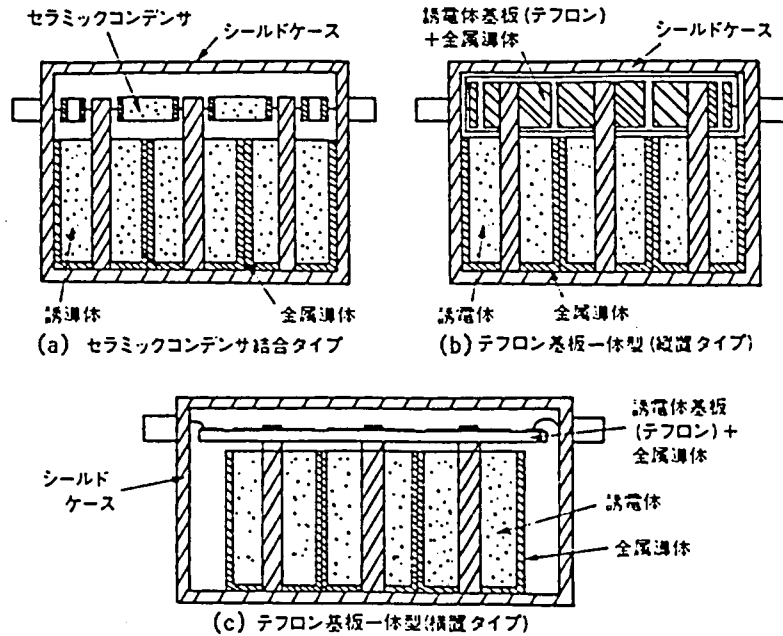


図6.7 同軸型誘電体フィルタの構造

方法であるが、容量としてはセラミックトリマやエアギャップを用いたものが使われている。(a)の方法は構造が簡単であるが、量産性に問題がある。(b)の方法は量産性に優れている。上野らは共振素子とトリマを一体化したバリゾネータという量産性に優れた共振素子を開発している<sup>12)</sup>。

### (3) スプリアス抑制方法

一般に、 $\lambda/2$ 、 $\lambda/4$ 同軸共振器では、共振条件により $3f_0$  (共振周波数の3倍) に高次スプリアスが発生する。自動車電話システム等のアンテナ共用器に用いる場合、送信側の増幅器が非線形性により倍数高調波が発生することがあるので、 $3f_0$ 近傍でのスプリアス抑制が必要となる。その方法には下記のものがある。

- 共振線路インピーダンスを変えて $3f_0$ 共振をずらす
- ローパスフィルタを挿入する
- ノッチフィルタを挿入する

aの方法では図6.7に示すように共振器の形状を変化させる方法と、異なる誘電率を持つ誘電体を組み合わせた共振器を用いる方法がある。後者の場合、誘電体の貼り合わせ方法など量産性に問題がある。一方、共振器の形状を変える方法は、牧本らによって開発され<sup>3)</sup>、一体化したままでスプリアスの周波数変化ができ、量産性に優れた方法である。この方法は同軸共振器の外径または内径の異なるも



の、すなわちインピーダンスの異なるものをつなぎ合わせた形になっている。以後、この構造の共振器をStep Impedance Resonator (SIR) と呼ぶ。SIR は実際には一体の共振器にできるので、量産性に優れた方法である。図6.8にSIRの構造を示した。

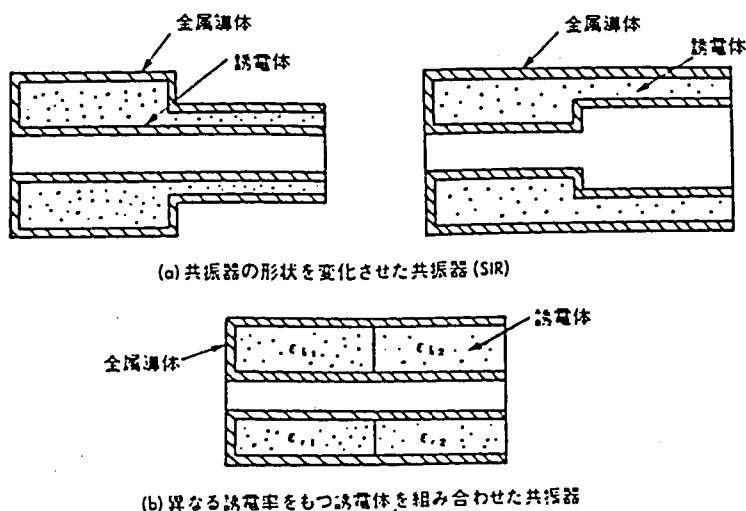


図6.8 ステップインピーダンス同軸型誘電体共振器の構造

### 6. 3. 3 小型低損失バンドパスフィルタ

誘電率が大きい材料を使用することで共振器を小型化できるが、さらに小型化するために共振器の外径を小さくすると損失が増加する。したがって、小型化と挿入損失を小さくすることは相反するものとなり、より小型で挿入損失の小さいBPFを作るには、できるだけQの高い共振素子を用いることが必要となる。ここでは、低損失材料を使った小型、低損失のBPFの作成例について述べる。誘電体共振器には誘電率35の低損失材料を使用し、結合には一体型のテフロン基板を用いた。表6.1に設計仕様を、また図6.9に透過特性を示す。挿入損が1.8dB以下で容積が15cm<sup>3</sup>のものができる。

### 6. 3. 4 移動無線用共用フィルタ

送信側と受信側フィルタを一体化した共用器 (Duplexer) の製作例について述べる。この共用器は低価格化を目的としたもので、特に量産性に重点を置いたものである。設計仕様を表6.2に、透過特性を図6.10に示す。

表6.1 小型低損失誘電体フィルタの設計仕様

形 状	67×18×11 (mm <sup>3</sup> )
共 振 器	TEM 同軸型 SIR
段 数	5 段
結 合 方 式	テフロン基板一体型(横置タイプ)
周波数調整方式	エアギャップ
中 心 周 波 数	880.0MHz
通過域帯域幅	20MHz
帯域内挿入損失	2.0dB 以下
帯域内VSWR	1.3
減 衰 量	$f_0 \pm 35\text{MHz}$ 40dB 以上

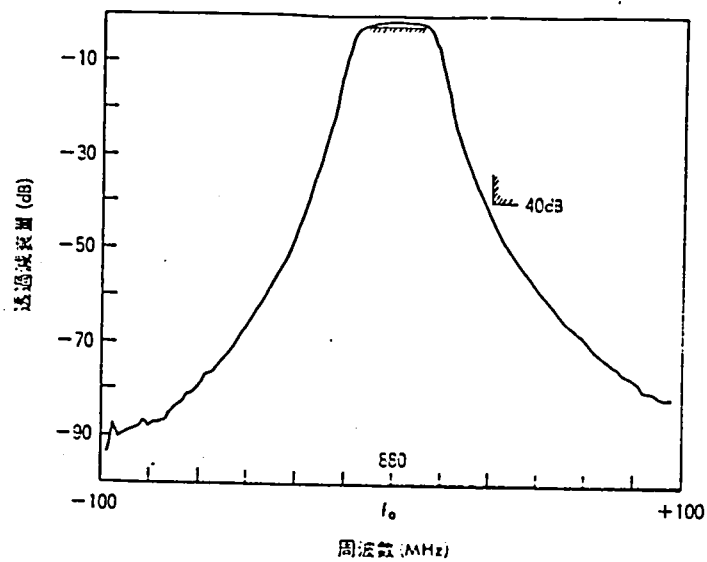


図6.9 小型低損失誘電体フィルタの透過特性

表6.2 移動無線用共用フィルタの設計仕様

	送信側BPF		受信側BPF	
中心周波数	835MHz		880MHz	
通過域帯域幅	20MHz		20MHz	
帯域内挿入損失	1.5dB以下		2.5dB以下	
帯域内VSWR	1.5以下		1.5以下	
減衰量	周波数(MHz)	減衰量(dB)	周波数(MHz)	減衰量(dB)
	870~890	40以上	905	25以上
	950~970	40以上	845	60以上
	1650~1690	40以上	825	80以上
	2475~2535	20以上		
	3300~3380	40以上		
形状	140×35×14 (mm <sup>3</sup> )			
共振器	TEM 同軸型SIR		TEM 同軸型共振器	
段数	5段		6段	
結合方式	テフロン基板・一体型(縦置タイプ)		テフロン基板・一体型(縦置タイプ)	
周波数調整方式	エアギャップ		エアギャップ	

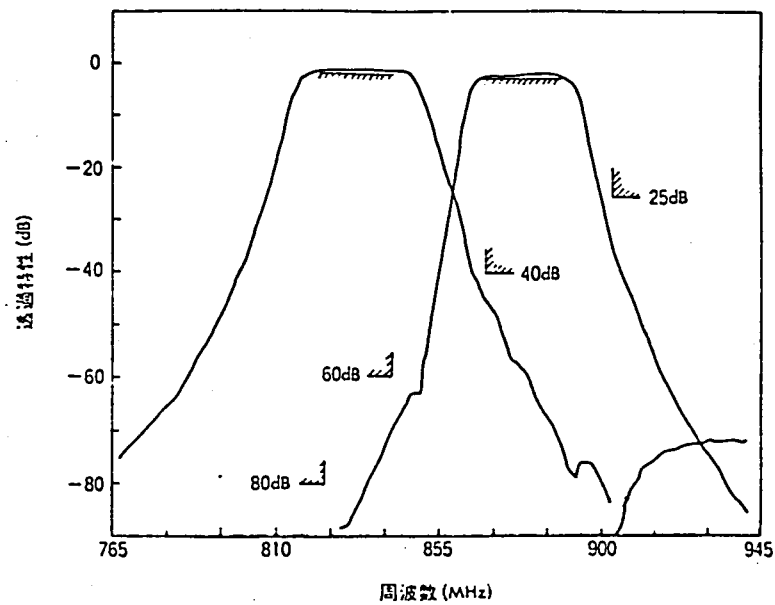


図6.10 移動無線用共用フィルタの透過特性

### 6. 3. 5 TE<sub>01δ</sub>モード誘電体フィルタ設計上の問題点

TE<sub>01δ</sub>誘電体共振器のBPFは2~18GHzの周波数範囲で使用可能であり、衛星放送用ダウンコンバータ、CATVなどの電子チューナ、携帯電話などへの応用が考えられる。これらのシステムに用いる場合、小型で低損失かつ温度特性の安定なBPFが必要である。従来、空洞共振器を用いたBPFは直接共振モードと結合させることが可能であり、大きな結合度を得ることができたが、形状が大きくまた温度特性の良いものを作るためにインバ材など特殊な金属を必要とした。これに対して、誘電体共振器は低損失で温度安定性のよい誘電体材料を使用することにより、小型で低価格で温度変化の小さい高信頼のBPFを作ることができる。誘電体共振器は外部の磁界と結合するため、マイクロ波ストリップライン(MIC)や同軸系のプローブなどとの結合が容易でMIC基板等への応用が可能であるが、結合度を十分大きくとることができないので、誘電体共振器を用いたBPFの比帯域幅は10%程度以上にすることは難しい。以下に誘電体共振器を用いたBPFを設計する上で問題となる、伝送線路との結合、共振器間の結合、周波数調整、スプリアスについて述べる。

#### 1) 伝送線路との結合

図6.11(a)は誘電体共振器とストリップ線路との結合を示すもので、この結合では誘電体共振器の磁界とストリップ線路の同相の磁界が結合している。マイクロ波ストリップ線路の磁界は、開放端から $L = \lambda_g/4$ のとき最大となるので、この点で結合度は最大となる。図6.11(b)の方法はストリップ線路の $\lambda_g/4$ と $\lambda_g/5$ の点で結合させたものであり、大きな結合が得られる。図6.11(c)は熔融石英やフォルステライト支持台を用いてストリップ線路上で結合させたものである。この方法では、Qを劣化させずに結合を大きくすることができる。図6.11(d)は結合プローブを用いた方法である。プローブから電磁界が大きく広がるため、ストリップ線路と同じ結合度を得る場合に誘電体をプローブから遠方に離すことができ、プローブによる損失を小さくできる。図6.11(e)は導波管との結合を示したものである。これは導波管のTE<sub>01δ</sub>モードと磁界結合を行うものである。この方法はプローブによる損失がなく、低損失を実現できるが、形状が大きくなる欠点がある。

#### 2) 共振器間の結合方法

共振器間の結合方法には図6.12(a),(b)に示すような方法がある。共振器間の

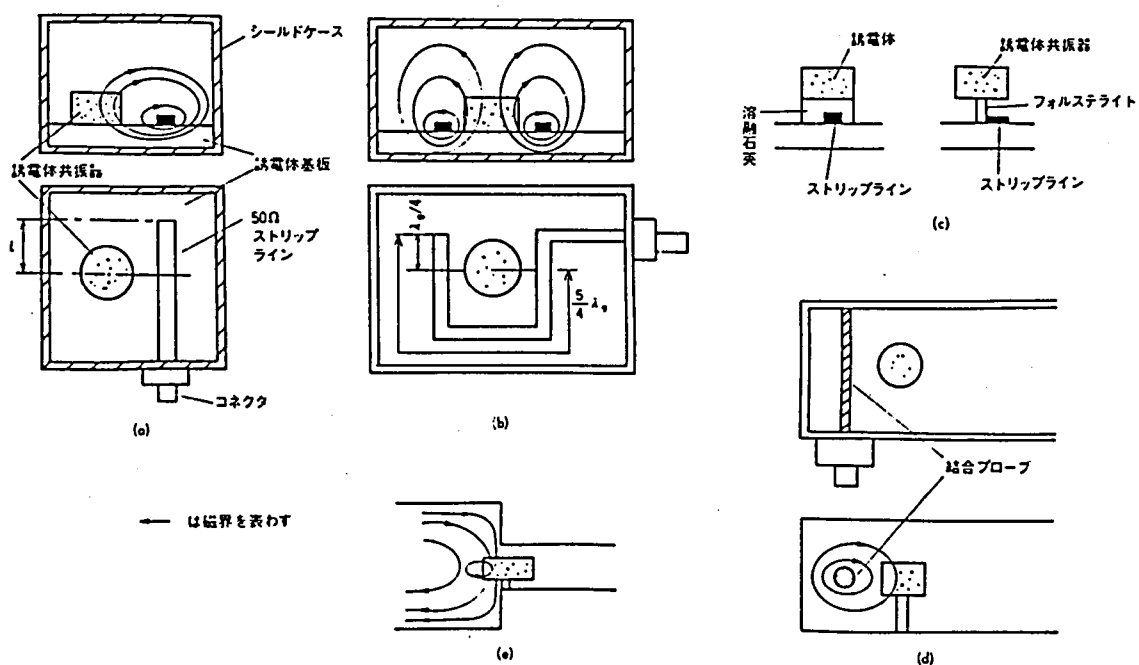


図6.11 TE<sub>010</sub> 誘電体共振器入出力線の結合

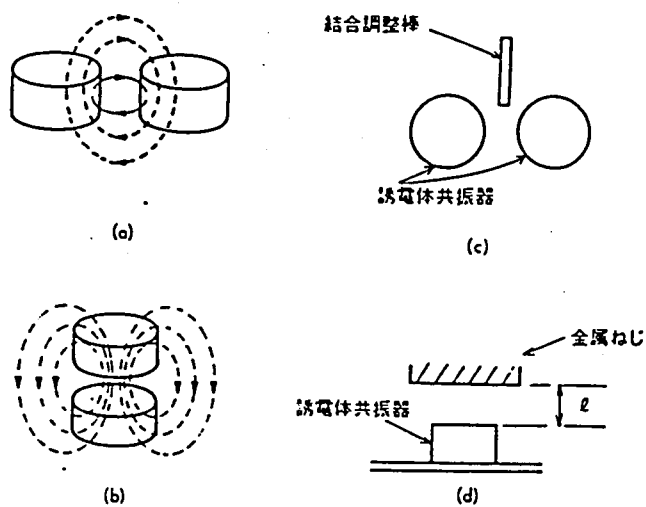


図6.12 誘電体共振器の結合方法及び共振周波数の調整方法

変えるには共振器間の間隔を変えるか、導体棒を挿入することにより行う。導体棒を挿入する場合は(c)に示すように $TE_{01\delta}$ モードの中心軸に対して垂直にすることが必要である。

### 3) 周波数調整

誘電体共振器の周波数調整は図6.12(d)に示すように、金属ネジ等を用いて行うことができる。これは $TE_{01\delta}$ モードのZ軸方向（中心軸）の波長が短くなるため、図6.12(d)の1が小さくなると共振周波数は高くなる。金属ネジによる調整は共振周波数に対して2%程度可能である。このため、共振素子は計算や予備実験で目的の周波数の2%以内になるように外形寸法を決定しておく必要がある。また、伝送線路や共振器間の結合により共振周波数が下がるので、この点を考慮する必要がある。

### 4) スプリアス

誘電体共振器をもちいたBPFは、誘電体共振器の外側に存在する磁界により結合をとるため、高次モードの共振も漏れだし、スプリアスが発生しやすい。誘電体共振器の高次モード共振で $TE_{01\delta}$ モードに最も近い $TE_{01\delta}$ モードとの分離を大きくするために、誘電体共振器の直径Dと高さhの比 $h/D$ を0.4にする。また、共振素子に0.4D程度の穴を設けることにより、 $1.5f_0$ 程度高次モードを上げることも行われている。さらに、BPFに用いるシールドケースは使用周波数に対して遮断導波管の寸法になるように設計することが必要である。

## 6. 3. 6 $TE_{01\delta}$ 誘電体フィルタ

$TE_{01\delta}$ 誘電体フィルタの設計仕様を表6.3に、作製した $TE_{01\delta}$ 誘電体フィルタの構造を図6.13に示す。また透過特性および反射特性を図6.14に示す。

表6.3  $TE_{01\delta}$  誘電体フィルタの設計仕様

中心周波数	12GHz	VSWR	1.5以下
透過帯域幅	80MHz	段 数	2
挿入損失	1.5dB 以下		

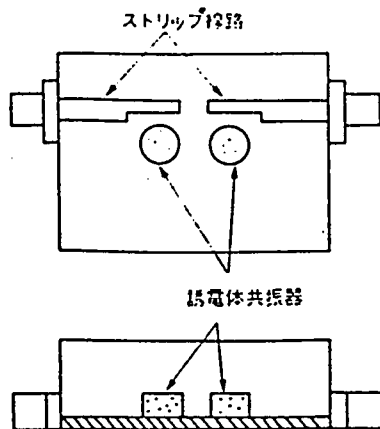


図6.13 TE<sub>012</sub> 誘電体フィルタの構造

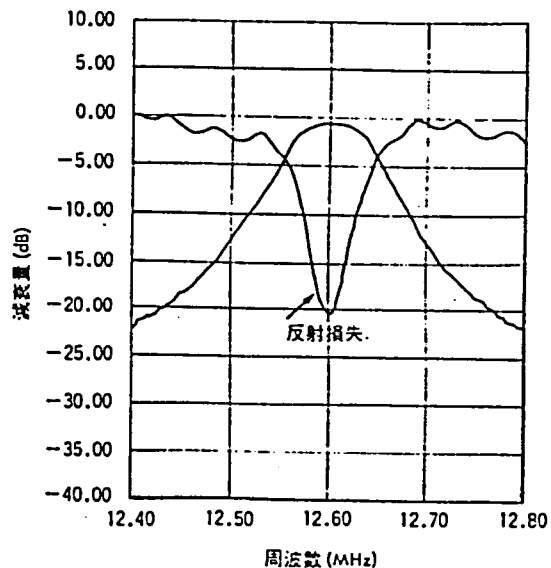


図6.14 TE<sub>012</sub> 誘電体フィルタの透過及び反射特性

### 6. 3. 7 ストリップ線路フィルタ

ストリップ線路BPFは、誘電体基板上にストリップ線路共振器を並べたもので、結合は磁界結合である。小型軽量で量産性に優れているが、損失が大きいのが欠点である。牧本らによって設計試作されたステップインピーダンス型ストリップ線路BPFの形状を図6.15に、設計仕様を表6.5に示す<sup>5)</sup>。試作は誘電率 2.4の基板を用いて行った。誘電率の大きい材料を使用すれば小型化が可能である。

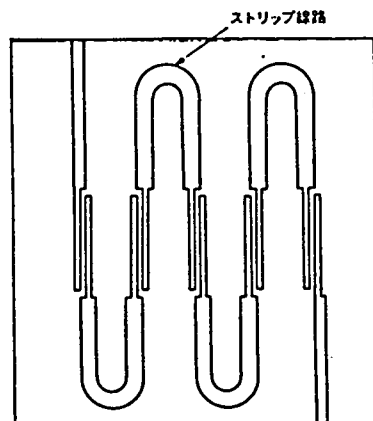


図6.15 SIR 型ストリップ線路フィルタ

### 6. 3. 8 各種フィルタの比較

3種類の誘電体フィルタについて述べたが、誘電体フィルタ以外にもマイクロ波で利用できるフィルタが開発されている。各種フィルタの特徴を表6.6に示す。

### 6. 4 発振器

誘電体共振器で周波数を安定化した

表6.5 SIR型ストリップ線路フィルタの設計仕様

中心周波数	1 GHz	リップル	0.01dB
段 数	4	比帯域幅	0.04
レスポンス	チェビシェフ		

表6.6 各種フィルタの特徴

種 類 項 目	ヘリカル	インター デジタル	コムライン	SAW	ストリップ ラ イン	TEM同軸型 共 振 器	TE <sub>012</sub> 誘電体共振器
使用周波数範囲	20MHz~1GHz	400MHz ~2GHz	400MHz ~12GHz	30MHz ~1GHz	400MHz ~12GHz	400MHz ~2GHz	2GHz ~18GHz
挿入損失	中	小	大	大	中	小	小
無負荷Q	中	大	小	小	中	大	大
耐振耐衝撃性	小	小	小	大	大	大	大
形状・重量	中	中	中	小	小	小	中
設計性	難	良	良	良	良	良	良
組立て・調整	複雑	容易	容易	容易	容易	容易	容易
量産価格	中	中	中	小	小	小	中

発振器については多くの報告があり、初期には誘電体共振器を導波管の中に入れた立体回路の発振器などが試作されているが、近年のマイクロ波集積回路技術やGaAsFETの発達によって、ストリップ線路回路を用いた平面回路による発振器が主流になっている。MIC化することによって、小型で低価格な発振器の作製が可能である。ここでは、誘電体共振器を用い発振周波数を安定化させたMIC発振器について述べる。

#### 6. 4. 1 発振器の原理

負性抵抗素子を発振源にし誘電体共振器で安定化した発振器の等価回路は図6.16のようになる。発振周波数の温度安定度は

$$(1/f_0) (\partial f_0 / \partial T) = \{ \tau_r F(\rho) / Q_0 \} (\partial X_d / \partial T) \quad (6.9)$$

ここで

$$F(\rho) = \rho^2 / 2(\rho - 1)$$

で表すことができる。ここで、 $f_0$ は発振周波数、 $\tau_r$ は誘電体共振器の共振周波数の温度係数、 $\rho$ は誘電体共振器を通じて負荷側を見たときの $f_0$ における電圧定在波比、 $X_d$ は発振源のリアクタンスの変化分である。 $Q_0$ は誘電体共振器を実装したときの無負荷Qである。左辺の第2項は発振源の温度変化に起因するものであり、 $Q_0$ が大きいほど温度変化による影響を小さくできる。低損失材料で材料のQが10000以上のものを作製可能であるが、回路に実装したとき周囲の金属壁の導電損の影響や回路基板の影響で無負荷Qは材料のQより低下する。低損失材



料をアルミナM I C基板上に置いたとき、 $Q$ が6000程度になることを確認している。しかし、実際の使用においては、通常無負荷 $Q$ が3000から5000程度である。したがって、発振源の温度変化を完全に零にすることはできず、誘電体共振器で温度補償する必要がある。通常、回路構成によって2~3ppm/°C程度の範囲の補償が必要である。半導体発振源の温度変化は直線的でなく、非線形な変化は誘電体共振器の温度特性だ

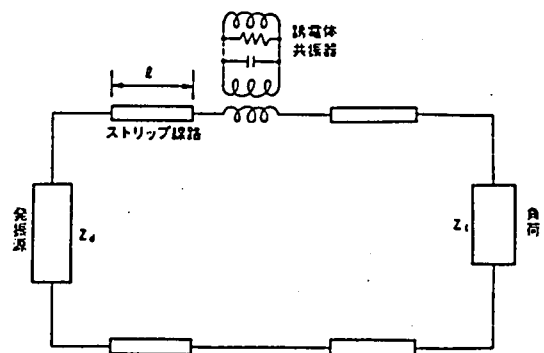


図6.16 発振器の等価回路

けでは補償できないので、回路的に温度補償を行うと同時にできるだけ誘電体共振器の無負荷 $Q$ を高くして使用することが必要である。誘電体共振器の共振周波数の温度変化は(6.9)式で表されるので、 $\pm 1\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 程度の誤差を許す場合は材料定数で決まる値とみてよい。しかし $\pm 1\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 以下の温度係数の精度を問題にする場合は共振器の容器の影響を無視することはできない。この研究では、誘電体共振器を銅製の円筒容器とインバーの円筒容器に入れたときの温度係数が1ppm/°C程度異なる。したがって、実際の回路では実験的に最適の温度係数を持った誘電体共振器を使う事が必要である。

#### 6. 4. 2 Gunnダイオード

牧野らは発振源にGunnダイオード使った11GHz 帯の発振器を開発した。誘電体共振器で周波数安定しさらにバイアス電圧を変えて温度補償するという方法で-20~60°Cの温度範囲で周波数変動が $\pm 100\text{kHz}$  以内という高安定度の発振器を作製している<sup>8,9)</sup>。

#### 6. 4. 3 トランジスタ発振回路

水村らは、2~22GHzの発振器につて、INPATダイオードやGunnダイオード、バイポーラトランジスタ、およびGaAsFETを用いた各種の発振器を開発している<sup>10)</sup>。誘電体共振器に関する構成上の特徴は、図6.17に示すように誘電体共振器をフォルステ

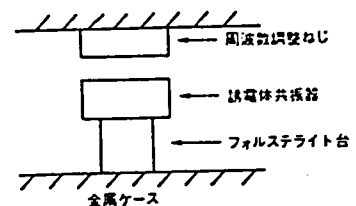


図6.17 誘電体共振器の構成

ライトで支持し金属ケース内に入れいることである。誘電体共振器とフォルステライト台はガラス接着され、フォルステライト台には銀焼き付けし、金属ケースとははんだ付けされており、高信頼であることが特徴である。また、この構造では導電損や放射損を小さくすることができる。水村らの開発した発振器の例を次に示す。

#### 1) 10GHz高出力発振器

高出力GaAsFETを用いた発振器の構成を図6.18

に示す。仕様は次のとおりである。

周波数安定度  $\pm 20\text{ppm}$  ( $0\sim 50^\circ\text{C}$ )

出力 27dBm  $\pm 1\text{dBm}$

#### 2) 22GHz 発振器

11GHz で発振させ2 倍高調波を出力として取り出す通倍方法で、仕様は次のとおりである。

周波数安定度  $\pm 15\text{ppm}$  ( $0\sim 50^\circ\text{C}$ )

発振効率 7.5%

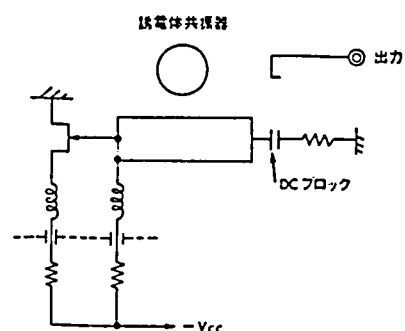


図6.18 10GHz 高出力発振器

この発振器について、長時間変化を測定しているが、1年間にわたる試験では発振周波数、出力ともに有意差ある変化はみられない。量産する場合、個々の機器ごとに部品を選択したり調整することは困難である。特に周波数の安定度などは製造の段階で機器ごとに温度補償量を調節する必要があり、非生産的である。設計の段階で発振周波数を変動させられると思われる要因を取り除くことが必要である。阪らはGaAsFETを用いて、量産性に優れた10GHz帯のダウコンバータを開発している<sup>12)</sup>。局発振器の周波数安定度は $-20\sim 50^\circ\text{C}$ で、1MHz以下という優れた安定度を持っている。

### 6. 5 まとめ

以上、マイクロ波用誘電体材料を用いたデバイスについて述べた。これらのデバイスはいずれも誘電体材料の特性を生かしたもので、小型で高信頼で低価格である。今後、マイクロ波通信システムの利用は拡大することが予想され、それとともにマイクロ波誘電体共振器を応用した新しい機器の開発が期待される。

## 参考文献 (6 章)

- 1) 河島俊一郎、西田正光、上田一郎、大内宏: "マイクロ波用低損失誘電体セラミック"、National Technical Report, 28[6] pp.116-122(1982).
- 2) 小西良弘: "電磁波回路"、オーム社(1976).
- 3) M.Makimoto and S.Yamashita: "Compact Bandpass Filters Using Stepped Impedance Resonators", Proc. IEEE, 67[1] pp.16-19(1979).
- 4) M.Makimoto and S.Yamashita: "Bandpass Filters Using Parallel Coupled Stripline Stepped Impedance Resonators", IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech., MTT-28[12] pp.1413-1417(1980).
- 5) 牧本三夫、山下貞彦: "インピーダンス・ステップをもつストリップ線路共振器を用いた帯域通過波器"、電子通信学会論文誌、J66-B[3] pp.353-359 (1983).
- 6) K.Wakino, T.Nishikawa, H.Matsumoto and Y.Ishikawa: "Miniaturized Band Pass Filters Using Half Wave Dielectric Resonators", IEEE MTT-S Cat. No. 77CH, 1219-5, pp.230-232(1978).
- 7) J.K.Plourde and Chung-Liren: "Application of Dielectric Resonators in Microwave Components", IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech., MTT-29[8] pp.754-770(1981).
- 8) 牧野俊彦、橋間明生: "誘電体共振器を用いたMICガン発信器の温度安定化"、電子通信学会、マイクロ波研究会資料、MW79-17(1979)
- 9) T.Higashi and T.makino: "Resonant Frequency Stability of the Dielectric Resonator on a Dielectric Substrate", IEEE Trans. on Microwave Theory and Tech., MTT-29[10] pp.1048-1052(1980).
- 10) M.Mizumura, K.Wada and I.Haga: "Oscillators Stabilized with a Dielectric Resonator in Microwave Communication Systems", NEC Research & Development No.70, pp.112-120(1983).
- 11) G.L.Mattaei, L.Young, and E.M.T.Jones: "Microwave Filters, Impedance-Matching Networks, and Coupling Structures", New York, McGraw-Hill (1964).
- 12) 河島俊一郎、江口和弘、野口敏春、大内宏: "マイクロ波誘電体セラミックスの応用"、National Technical Report, 30[1] pp.175-185(1984).

## 7 章 結 論

複合ペロブスカイト型化合物 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系セラミックス、及び $\text{BaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ セラミックスのマイクロ波帯での誘電特性を調べ、誘電体共振器用材料としてすぐれた特性を持っていることを見出した。またセラミックスの微構造や結晶構造の誘電特性に及ぼす影響について調べた。結果を以下にまとめた。

- (1)  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 - \text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系において、組成比を変えることにより、誘電率が30～40、共振周波数の温度係数が0～28ppm/℃のセラミックスが得られた。
- (2) 誘電損失は作製条件でかわる。Q値は、ホットプレスしたセラミックスでは6500～7000、普通焼成（2時間）したセラミックスでは9000～9600であった。また長時間焼成することにより、大幅に誘電損失が減少することを見出した。120時間焼成した $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ セラミックスで、Q値として15000が得られた。
- (3) 粒界、及び空孔の誘電損失に及ぼす影響は小さいことがわかった。
- (4)  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ の結晶構造においてZnとTaの規則配列化と誘電損失の大きさの間に相関があることを見出した。
- (5)  $\text{ZnO}$ の蒸発が焼結性と誘電損失に影響を与えることがわかった。
- (6)  $\text{BaO} - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系において $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 近傍の組成で誘電率が大きく、その温度係数が小さく、かつQ値が大きくなることがわかった。  
 $\text{BaSm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ と $\text{BaSm}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ が化合物として存在することを見出した。
- (7)  $\text{BaO}/\text{SmO}_{3/2}/\text{TiO}_2$ が12.5/27.5/60のとき誘電率が79、共振周波数の温度係数が0で、Q値が1840のセラミックスが得られた。

## 謝 辞

本論文の実施と作成に当たっては多くのかたがたの御指導と御援助をいただきました。まず、京都大学教授川端昭博士には、論文の作成について御懇切な御指導、御援助を賜りました。

松下電器産業株式会社顧問早川茂博士、中央研究所所長新田恒治博士、同研伊勢悠紀彦部長には本研究の場を与えていただくとともに、絶えざる御指導、御鞭撻を賜りました。同研究所主幹研究員大内宏博士（現相模工業大学材料工学科教授）、主任研究員上田一朗博士、及び西田正光研究員には本研究を行うに当たって終始、有益な御指導と御討論を頂き、本論文の作成にあたっても多くの御援助をいただきました。

また同社、田中主任研究員、阪主任研究員、上野主任研究員、及び東京研究所牧元主任技師には、マイクロ波帯の共振特性の測定と誘電体共振器の応用に関し御討議と御助言をいただきました。宮崎松下電器株式会社の多木部長、小川誠技師、伊藤氏、江口氏、及び野口氏には、試料の作成と測定について御援助いただきました。

N E Cの水村氏には円筒容器を用いた測定に関し御助言をいただきました。

本研究は以上のように、多くのかたがたの御理解と御支援とによって完成されたものである。ここに心から感謝の意を表します。

第2章

"マイクロ波用低損失誘電セラミックス"、National Technical Report、28 (1982)116.

(西田正光、上田一朗、大内宏と共著)

"マイクロ波誘電体の評価法"、エレクトロニク・セラミックス、17(1986)50.

(江口和弘、大内宏と共著)

第3章

"マイクロ波誘電体材料とその応用"、チタン酸バリウム実用化研究会、XXX-164-1036,1981.

(西田正光、上田一朗、大内宏と共著)

"マイクロ波誘電体セラミックスの技術的動向"、セラミックデータブック、p293、工業技術協会、1984.

(大内宏と共著)

第4章

"Dielectric Properties of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  Ceramics at Microwave Frequency", Proc. The 1st Meeting of Ferroelectric Materials and Their Applications (1977)293.

(M.Nishida, I.Ueda, H.Ohuchi and S.Hayakawaと共著)

" $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系磁器のマイクロ波における誘電的性質"、電子通信学会マイクロ波研究会、MW80-29,1980.

(西田正光、上田一朗、大内宏と共著)

" $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系磁器のマイクロ波における誘電的性質"、チタン酸バリウム実用化研究会、XX IX-159-1018,1980.

(西田正光、上田一朗、大内宏と共著)

"マイクロ波用低損失材料 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 系磁器の開発"、セラミックス、21(1986)918.

(大内宏と共著)

" $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  Ceramics with Low Dielectric Loss at Microwave Frequencies", J. Am. Ceram. Soc., 66(1983)421.

(M.Nishida, I.Ueda, and H.Ouchiと共著)

## 第5章

"BaO-TiO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系磁器の誘電的性質"、昭和55年電気関係学会関西支部連合大会、G5-10 (1980).

(大内宏、西田正光、上田一朗と共著)

"Dielectric Ceramics for Microwave Application", Proc. 6th International Meeting on Ferroelectricity Kobe; Jpn. J. Appl. Phys., 24(1985) supplement 24-2, pp. 60-64.

(H. Ouchi と共著)

## 第6章

"マイクロ用誘電体セラミックスの応用"、National Technical Report, 30(1984) 175.

(江口和弘、野口敏春、大内宏共著)